

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/00097

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C01B35/12, C08K3/38, C08L101/00, A01N59/16, A01N59/14, C09K21/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C01B35/00-35/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2001	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS (STN), JICST (JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 47-21397, A (NOF Corporation),	1, 6, 10, 11
Y	03 October, 1972 (03.10.72),	6-11
A	Full text (Family: none) ✓	2-5
Y	JP, 06-256013, A (Hakusui Chem. Ind. Ltd.),	6, 8, 10, 11
	13 September, 1994 (13.09.94),	
	Full text (Family: none) ✓	
Y	WO, 93/10045, A1 (United States Borax & Chemical Corporation), ✓	6-8, 10, 11
	27 May, 1993 (27.05.93),	
	Claim 14; page 1, lines 12 to 18	
	& JP, 7-501781, A	
	Claim 14; page 2, lower left column, lines 7 to 10	
Y	JP, 7-97244, A (Tokiwa Denki K.K.),	9
	11 April, 1995 (11.04.95),	
	Claims (Family: none) ✓	
A	US, 3649172, A (United States Borax & Chemical Corporation),	1-11
	14 March, 1972 (14.03.72),	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
12 April, 2001 (12.04.01)

Date of mailing of the international search report
24 April, 2001 (24.04.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/00097

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	Full text & JP, 47-12717, A, Full text	

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ C01B35/12, C08K3/38, C08L101/00, A01N59/16, A01N59/14, C09K21/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ C01B35/00-35/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2001年
日本国登録実用新案公報	1994-2001年
日本国実用新案登録公報	1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS (STN), JICST (JOIS)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	JP, 47-21397, A (日本油脂株式会社) 3.10月.1972 (03.10.72), 全文参照, (ファミリーなし)	1, 6, 10, 11 6-11 2-5
Y	JP, 06-256013, A (白水化学工業株式会社) 13.9月.1994 (13.09.94), 全文参照, (ファミリーなし)	6, 8, 10, 11
Y	WO, 93/10045, A1 (United States Borax & Chemical Corporation) 2 7.5月.1993 (27.05.93), 請求項14, 第1頁12-18行参照 & JP, 7-501781, A, 請求項14, 第2頁左下欄第7-10行参照	6-8, 10, 11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12.04.01

国際調査報告の発送日

24.04.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
高崎 久子

4G 9830

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 7-97244, A (株式会社常盤電機) 11. 4月. 1995 (11. 04. 95) , 請求項参照, (ファミリーなし)	9
A	US, 3649172, A (United States Borax & Chemical Corporation) 14. 3月. 1972 (14. 03. 72), 全文参照 & JP, 47-12717, A, 全文参照	1-11

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 7 月 19 日 (19.07.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/51418 A1

(51) 国際特許分類: C01B 35/12, C08K 3/38, C08L
101/00, A01N 59/16, 59/14, C09K 21/02

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/00097

(22) 国際出願日: 2001 年 1 月 11 日 (11.01.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2000-2999 2000 年 1 月 11 日 (11.01.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 水澤化学工業株式会社 (MIZUSAWA INDUSTRIAL CHEMICALS, LTD.) [JP/JP]; 〒103-0022 東京都中央区日本橋室町4丁目1番21号 Tokyo (JP).

(SAWADA, Hiroshi) [JP/JP]. 五十嵐宏 (IGARASHI, Hiroshi) [JP/JP]. 建部 聡 (TATEBE, Akira) [JP/JP]. 坂尾一則 (SAKAO, Kazunori) [JP/JP]; 〒103-0022 東京都中央区日本橋室町4丁目1番21号 水澤化学工業株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 鈴木郁男 (SUZUKI, Ikuo); 〒105-0002 東京都港区愛宕1丁目6番7号 愛宕山弁護士ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, SG, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 沢田 宏

(54) Title: ZINC BORATE, AND PRODUCTION METHOD AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: ホウ酸亜鉛、その製法及び用途



(57) Abstract: A zinc borate, characterized in that it has a specific chemical composition, has a crystallite size such that all the sizes determined on the basis of diffraction peaks at face indexes (020), (101) and (200) in a X-ray diffraction pattern (Cu-k α) show a value of 40.0 nm or more, and has a sodium content of 100 ppm or less as measured by the atomic absorption spectrometry.

[続葉有]

WO 01/51418 A1



(57) 要約:

特定の化学組成を有し、X線回折像（Cu-K α ）における面指数（020）、（101）及び（200）の回折ピークから求めた結晶子サイズが何れも40.0 nm以上であり、且つ原子吸光法で測定したナトリウム分の含有量が100 ppm以下であるホウ酸亜鉛。

明 細 書

ホウ酸亜鉛、その製法及び用途

技術分野

本発明は、新規なホウ酸亜鉛、その製法及び用途に関するもので、より詳細には特定の結晶子サイズを有し、且つナトリウム分の含有量が著しく低減された新規なホウ酸亜鉛及びその製法に関する。

背景技術

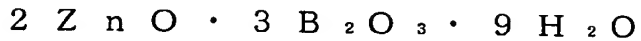
近年、樹脂成形品が各種用途に広く使用されるに至っており、これらの樹脂に難燃性の付与が要求されている。更に、建材などの樹脂成形品には、万が一火災が発生した際に、避難の妨げとなる煙の発生抑制が要求されている。

ホウ酸亜鉛が優れた難燃性を示すことは古くから知られており、例えば、特公昭56-67363号公報には、ホウ酸亜鉛と、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Sb_2O_3 、 ZnO または ZrO_2 の金属酸化物とを配合することが記載されている。

出願人の提案にかかる特開昭63-137988号公報には、ホウ酸亜鉛粒子の表面を、全体当たり1乃至40重量%のアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物または塩基性炭酸塩で処理した組成物から成ることを特徴とす

る難燃剤組成物が記載されている。

ホウ酸亜鉛の製法も古くから知られており、例えば特公昭46-20902号公報の比較例1には、5水和ボラックス及びホウ酸の組み合わせと亜鉛酸化物とを硫酸水溶液中で混合し、ホウ酸亜鉛の種結晶を加えることにより、式



を製造することが記載されている。

しかしながら、公知のホウ酸亜鉛は、微細な一次粒子がランダムにしかも密に凝集した比較的大径の不定形粒子であり、樹脂中への分散性が悪く、また配合樹脂成形品の表面に艶がなく、外観特性、商品価値に劣るという欠点を有している。

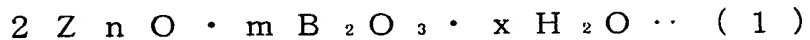
また、公知のホウ酸亜鉛はナトリウム塩類を含有する水性媒体中で合成されており、従ってナトリウム分を不純物としてかなり多量に含有している。このようなホウ酸亜鉛を電気・電子部品用のプラスチック成形品に難燃化の目的で配合すると、湿度の影響などにより長期間の使用中に絶縁不良や絶縁破壊などの電気特性の低下のトラブルを発生する恐れがある。

発明の開示

従って、本発明の目的は、特定の結晶子サイズを有し且つナトリウム分の含有量が著しく低減されたホウ酸亜鉛及びその製法を提供するにある。

本発明の他の目的は、樹脂中への分散性に優れておりしかも配合樹脂の表面の平滑性や艶、更には外観特性を顕著に向上させることが可能であり、しかも難燃剤や煙抑制剤として配合した樹脂の電気的特性を優れたレベルに維持することが可能なホウ酸亜鉛及びその製法を提供するにある。

本発明によれば、下記式 (1)



式中、 m は 2 . 8 乃至 3 . 2 の数であり、

x は 4 以下の数である、

で表される化学的組成を有するホウ酸亜鉛であって、X線回折 ($\text{Cu-K}\alpha$) における面指数 (020)、(101) 及び (200) の回折ピークから求めた結晶子サイズが何れも 40 . 0 nm 以上であり、且つ原子吸光法で測定したナトリウム分の含有量が 100 ppm 以下であることを特徴とするホウ酸亜鉛が提供される。

本発明によるホウ酸亜鉛は、走査型電子顕微鏡写真で測定して個々の粒子が独立した菱状六面体から成り且つ該粒子の一辺の長さが 0 . 3 乃至 7 . 0 μm の範囲にあることが好ましい。

また、本発明のホウ酸亜鉛では、面指数 (020)、(101) 及び (200) の回折ピークから求めた結晶子サイズの積が 200 , 000 nm^3 以上であることが好ましく、また、レーザ回折法で求めた体積基準メジアン径が 1 . 0 乃至 6 . 0 μm の範囲にあることが好ましい。

本発明によればまた、亜鉛華とホウ酸とを実質上化学量論的量比で相対的に低い温度で反応させてホウ酸亜鉛の微結晶体を製造し、必要により熟成を行った後、反応系を相対的に高温に維持して結晶成長させることを特徴とするホウ酸亜鉛の製法が提供される。

本発明によれば更に、上記ホウ酸亜鉛から成ることを特徴とする難燃剤乃至難燃助剤、煙抑制剤、抗菌剤、水ガラス硬化剤が提供される。

図面の簡単な説明

第1図は本発明実施例1のホウ酸亜鉛のX線回折像（ $\text{Cu-K}\alpha$ ）である。

第2図は本発明実施例1のホウ酸亜鉛の粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真（倍率：5000倍）である。

第3図は本発明のホウ酸亜鉛の粒子構造を拡大して示す走査型電子顕微鏡写真（倍率：7000倍）である。

第4図は本発明実施例2のホウ酸亜鉛のX線回折像（ $\text{Cu-K}\alpha$ ）である。

第5図は本発明実施例2のホウ酸亜鉛の粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真（倍率：5000倍）である。

第6図は本発明実施例3のホウ酸亜鉛のX線回折像（ $\text{Cu-K}\alpha$ ）である。

第7図は本発明実施例3のホウ酸亜鉛の粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真（倍率：5000倍）である。

第 8 図は本発明実施例 4 のホウ酸亜鉛の X 線回折像 ($\text{Cu-k}\alpha$) である。

第 9 図は本発明実施例 4 のホウ酸亜鉛の粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真 (倍率 : 5 0 0 0 倍) である。

第 1 0 図は本発明実施例 5 のホウ酸亜鉛の X 線回折像 ($\text{Cu-k}\alpha$) である。

第 1 1 図は本発明実施例 5 のホウ酸亜鉛の粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真 (倍率 : 5 0 0 0 倍) である。

第 1 2 図は本発明実施例 6 のホウ酸亜鉛の X 線回折像 ($\text{Cu-k}\alpha$) である。

第 1 3 図は本発明実施例 6 のホウ酸亜鉛の粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真 (倍率 : 5 0 0 0 倍) である。

第 1 4 図は本発明実施例 7 のホウ酸亜鉛の X 線回折像 ($\text{Cu-k}\alpha$) である。

第 1 5 図は本発明実施例 7 のホウ酸亜鉛の粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真 (倍率 : 5 0 0 0 倍) である。

第 1 6 図は本発明実施例 8 のホウ酸亜鉛の X 線回折像 ($\text{Cu-k}\alpha$) である。

第 1 7 図は本発明実施例 8 のホウ酸亜鉛の粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真 (倍率 : 5 0 0 0 倍) である。

第 1 8 図は比較試料 H-1 のホウ酸亜鉛の X 線回折像 (

Cu-k α) である。

第 19 図は比較試料 H-1 のホウ酸亜鉛の粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真 (倍率: 5000 倍) である。

第 20 図は比較試料 H-2 のホウ酸亜鉛の X 線回折像 (Cu-k α) である。

第 21 図は比較試料 H-2 のホウ酸亜鉛の粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真 (倍率: 5000 倍) である。

第 22 図は市販 A 社製のホウ酸亜鉛 (比較試料 H-3) の X 線回折像 (Cu-k α) である。

第 23 図は市販 A 社製ホウ酸亜鉛 (比較試料 H-3) の粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真 (倍率: 5000 倍) である。

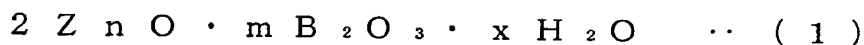
第 24 図は市販 B 社製のホウ酸亜鉛 (比較試料 H-4) の X 線回折像 (Cu-k α) である。

第 25 図は回折ピークの半値幅を求める代表例として、図 1 の面指数 (020) の走査速度を遅くして求めたピークを示す。

発明を実施するための最良の形態

[作用]

本発明のホウ酸亜鉛は、下記式 (1)

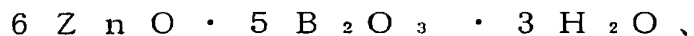
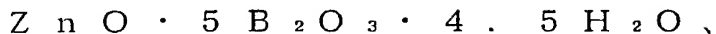
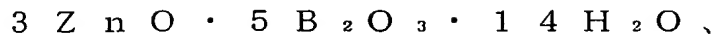
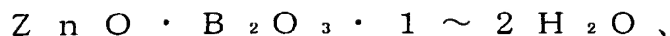


式中、 m は 2.8 乃至 3.2 の数であり、 x は

4 以下の数である、

で表される化学的組成を有する。

ホウ酸亜鉛には、



などの各種のものが知られているが、本発明が対象とするホウ酸亜鉛は難燃性に最も優れた 2・3 型のものである（以下、この 2・3 型のものを単にホウ酸亜鉛と呼ぶ）。

本発明のホウ酸亜鉛は、従来の 2・3 型ホウ酸亜鉛と同様の X 線回折像を示す。

添付図面の図 1 は、本発明によるホウ酸亜鉛の X 線回折像（Cu- $\kappa\alpha$ ）を示し、下記表 1 はこの回折像の面間隔及び面指数と相対強度との関係を示すものである。

表 1

2 θ	面間隔 (Å)	面指数	相対強度 (I / I ₁₀₀)
18.0	4.91	(020)	100
20.6	4.31	(101)	78.2
21.7	4.08	(120)	75.1
22.5	3.95	(111)	21.7
23.7	3.75	(121)	74.7
24.1	3.69	(200)	40.0
27.5	3.23	(121)	22.0
28.7	3.11	(012)	63.3

結晶の X 線回折では、下記の B r a g g の式 (2)

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad \dots (2)$$

式中、 n は次数であり、 λ は X 線の波長であり、 d_{hkl} は結晶の ($h k l$) の面間隔であり、 θ は回折角である、

を満足するとき、干渉に強度ピークが現れることが知られており、この干渉ピークの鋭さと結晶の大きさとの間にも、下記の S c h e r r e r の式 (3)

$$L_{hkl} = K \lambda / (H \cos \theta) \quad \dots (3)$$

式中、 L_{hkl} は結晶の ($h k l$) 面に垂直な方向の寸法、 K は約 0 . 9 の定数、

H は干渉ピークの半価幅 (ラジアン) 、 λ 及び θ は前記式 (2) と同一である、

で表される関係がある。

本発明によるホウ酸亜鉛では、X 線回折 ($C u - k \alpha$) における面指数 (0 2 0) 、 (1 0 1) 及び (2 0 0) の回折ピークから求めた結晶子サイズが何れも 4 0 . 0 n m 以上であり、従来の公知のホウ酸亜鉛に比して結晶子サイズが拡大しているという特徴を有している。

本発明によるホウ酸亜鉛と市販の A 社製のホウ酸亜鉛とについて、上記面指数の半価幅と結晶子サイズとを対比して示すと次の表 2 の通りとなる。

表 2

Bragg 角 (2 θ)	面指数	本発明		A社製	
		半価幅	結晶子サイズ	半価幅	結晶子サイズ
18.03	020	0.119	67.6	0.146	55.1
20.54	101	0.126	64.1	0.161	50.1
24.10	200	0.126	64.5	0.159	51.1

本発明によるホウ酸亜鉛では、面指数 (020)、(101) 及び (200) の回折ピークから求めた結晶子サイズの積が $200,000 \text{ nm}^3$ 以上、特に $250,000 \text{ nm}^3$ 以上であるという付加的な特徴がある。

上記表 2 に示したホウ酸亜鉛について、結晶子サイズの積を求めると、この積は A 社製のホウ酸亜鉛（後述の比較例 3）では $141,062 \text{ nm}^3$ であるのに対して、本発明によるホウ酸亜鉛（後述の実施例 1）では $279,489 \text{ nm}^3$ であり、結晶子の体積が約 2 倍になっているという事実が明らかとなる。

この結晶子のサイズは、ホウ酸亜鉛粒子の定形粒子構造に極めて望ましい影響を与えていると信じられる。

本発明によるホウ酸亜鉛は、走査型電子顕微鏡写真で測定して個々の粒子が独立した菱状六面体から成り且つ該粒子の一辺の長さが 0.3 乃至 $7.0 \mu\text{m}$ の範囲にあるという特徴を有している。

添付図面の図 2 は、本発明のホウ酸亜鉛の粒子構造を

示す走査型電子顕微鏡写真であり、図 2 3 は市販の A 社製ホウ酸亜鉛の粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真である。

これらの写真を参照すると、公知のホウ酸亜鉛は、微細な一次粒子がランダムにしかも密に凝集した比較的大径の不定形粒子構造を有するのに対して、本発明によるホウ酸亜鉛は、個々の粒子が独立した菱状六面体から成る定形粒子構造を有するという驚くべき事実が明らかとなる。

更に、本発明によるホウ酸亜鉛は、菱状六面体の一边の長さが 0 . 3 乃至 7 . 0 μm 、特に 0 . 3 乃至 3 . 0 μm の範囲に抑制されており、粒径が小径に抑制されていると共に、粒径の均一性にも優れていることが分かる。

本発明によるホウ酸亜鉛は、前記結晶子サイズと実際の粒子サイズとが大きく異なることから、いわゆる多結晶質に属することは明らかであるが、本発明による多結晶ホウ酸亜鉛では、ホウ酸亜鉛結晶子の配列に極めて高い規則性があることが理解されねばならない。

添付図面の図 3 は、本発明によるホウ酸亜鉛の粒子構造を拡大して示す走査型電子顕微鏡写真（倍率：10,000 倍）である。

ホウ酸亜鉛は、前述した X 線回折像から明らかなおおり、単斜晶系に属する結晶であるが、図 3 のホウ酸亜鉛粒子はこの単斜晶系そのままの菱状六面体の構造を明確

に有しており、外観上結晶の集合体とは判別のできない単結晶と全く同様の構造を有している。

本発明のホウ酸亜鉛は、上記の結晶構造及び粒子構造を有するため、次の利点を有する。即ち、従来のホウ酸亜鉛は、樹脂中への分散性が悪く、また配合樹脂成形品の表面に艶がなく、外観特性、商品価値に劣るという欠点を有しているのに対して、本発明のホウ酸亜鉛は、上記の結晶構造及び粒子構造により、樹脂中への分散性に優れておりしかも配合樹脂成形品の表面の平滑性や艶、更には外観特性を顕著に向上させることが可能であるという利点を与える。

更に、本発明によるホウ酸亜鉛は、上記の結晶構造及び粒子構造に関連して、ホウ酸亜鉛本来の難燃性付与、煙抑制などの作用にも優れているという利点を与える。

本発明のホウ酸亜鉛は、その製造法にも関連して、原子吸光法で測定したナトリウム分の含有量が100ppm以下、好ましくは50ppm以下、更に好ましくは30ppm以下であるという特徴を有している。

例えば、前述したA社製のホウ酸亜鉛（比較例3）のナトリウム含有量は348ppmであるのに対して、図3に示した粒子構造のホウ酸亜鉛（実施例1）ではナトリウム含有量が15ppmであり、ナトリウム含有量が1/20以下に抑制されている。

ホウ酸亜鉛を配合した樹脂組成物の電気的特性の劣化は、温水浸漬による促進試験により評価することができ

る。例えば、後述する実施例の促進試験において、前述した A 社製のホウ酸亜鉛を 10 部配合した樹脂組成物では体積固有抵抗値（80℃）が $4.06 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ であるのに対して（比較例 5）、本発明によるホウ酸亜鉛を 10 部配合したものではこの体積固有抵抗値（80℃）が $8.02 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ であり（実施例 9）、ホウ酸亜鉛配合樹脂組成物の電気特性を優れたレベルに維持しながら、難燃性付与、及び制煙性付与を行いうることが明らかである。

本発明によるホウ酸亜鉛の製造では、亜鉛華とホウ酸とを、実質上化学量論的量比で、相対的に低い温度、例えば 40 乃至 75℃ の温度で反応させてホウ酸亜鉛の微結晶体を製造し、必要により熟成を行った後、反応系を相対的に高温、例えば 70 乃至 120℃ の温度に維持して結晶成長させる。

本発明の方法では、ナトリウム等の電気的特性を低下させる成分の混入を可及的に回避するため、合成原料として亜鉛華とホウ酸とを選択する。これらの原料から前述した結晶構造及び粒子構造のホウ酸亜鉛を合成するためには、これらの両原料を実質上化学量論的量比で反応させることも重要である。

本発明においては、反応を二段階で行うことも重要であり、まず最初に低い温度で両者を反応させ、ホウ酸亜鉛の微結晶体を製造する。合成に際して、ホウ酸亜鉛の微結晶体の生成は、反応系の粘度が上昇することにより

容易に確認できる。

次いで、この反応系を、必要により第1段目の反応温度或いはそれよりも若干高い温度に維持して生成する微結晶体の熟成を行った後、反応系を一段目の反応温度より高い温度に維持して結晶成長を行う。また、1段目の反応において、ホウ酸亜鉛の種結晶をホウ酸の B_2O_3 分100重量部当たり0.5乃至10重量部添加して反応することもでき、種結晶添加で反応時間を短縮することができる。

具体的には、種結晶の存在しない場合は、1段目の反応温度を40乃至75℃、好ましくは、45乃至70℃で行い、2段目の反応温度は、70乃至120℃、好ましくは、75乃至110℃で行うのが良い。また、種結晶存在下では、1段目の反応温度を45乃至70℃、好ましくは、50乃至70℃で行い、2段目の反応温度は、75乃至120℃、好ましくは、75乃至110℃で行うのが良い。

本発明では、このように二段の反応を行うことにより、前述した結晶構造及び粒子構造のホウ酸亜鉛を製造することができる。

本発明によるホウ酸亜鉛は、難燃剤乃至難燃助剤、煙抑制剤、抗菌剤、水ガラス硬化剤等として有用である。

これらの用途の内でも、本発明のホウ酸亜鉛は、上記各剤の特性を発現させるための樹脂配合剤として有用である。

用いる樹脂としては、任意の熱可塑性樹脂、エラストマー、熱硬化性樹脂或いはこれらのブレンド物などが挙げられ、本発明によるホウ酸亜鉛は、樹脂 100 重量部当たり 1 乃至 150 重量部、特に 3 乃至 100 重量部の量で用いることができる。ホウ酸亜鉛が、難燃効果に優れているのは、①熱分解による脱水吸熱反応が燃焼温度を下げる。②亜鉛が脱ハロゲン化反応の触媒として働き、炭化層の形成を促進し、煙の発生を抑える等がある。

熱可塑性樹脂としては、メタロセン触媒を用いて合成した樹脂は勿論のこと、例えば低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ 1-ブテン、ポリ 4-メチル-1-ペンテンあるいはエチレン、ピロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等の α -オレフィン同志のランダムあるいはブロック共重合体等のポリオレフィン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・ビニルアルコール共重合体、ポリスチレン、アクリロニトリル・スチレン共重合体、ABS、 α -メチルスチレン・スチレン共重合体等のスチレン系樹脂、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル等のポリビニル化合物、ナイロン 6、ナイロン 6-6、ナイロン 6-10、ナイロン 11、ナイロン 12 等のポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等の熱可塑性ポリエステル、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキサイド等あるいはそれらの混合物のいずれかの樹脂でもよい。特に、本発明のホウ酸亜鉛

は、塩素含有重合体に配合した場合に効果が大であり、かかる塩素含有重合体としては、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、塩化ゴム、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体、塩化ビニルーエチレン共重合体、塩化ビニループロピレン共重合体、塩化ビニルースチレン共重合体、塩化ビニルーイソブチレン共重合体、塩化ビニルー塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニルースチレンーアクリロニトリル共重合体、塩化ビニルーブタジエン共重合体、塩化ビニルー塩化プロピレン共重合体、塩化ビニルー塩化ビニリデンー酢酸ビニル三元共重合体、塩化ビニルースチレンー無水マレイン酸三元共重合体、塩化ビニルーアクリル酸エステル共重合体、塩化ビニルーマレイン酸エステル共重合体、塩化ビニルーメタクリル酸エステル共重合体、塩化ビニルーアクリロニトリル共重合体、内部可塑化ポリ塩化ビニル等の重合体、及びこれらの塩素含有重合体とポリエチレン、ポリブテン、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンープロピレン共重合体、ポリスチレン、アクリル樹脂、アクリロニトリルーブタジエンースチレン共重合体、アクリル酸エステルーブタジエンースチレン共重合体等のブレンド品を挙げることが出来る。

エラストマー重合体としては、例えばニトリルーブタジエンゴム（NBR）、スチレンーブタジエンゴム（SBR）、クロロプレンゴム（CR）、ポリブタジエン（

B R) 、ポリイソプレン (I I B) 、ブチルゴム、天然ゴム、エチレンープロピレンゴム (E P R) 、エチレンープロピレンージエンゴム (E P D M) 、ポリウレタン、シリコーンゴム、アクリルゴム等；熱可塑性エラストマー、例えばスチレンーブタジエーンースチレンブロック共重合体、スチレンーイソプレンーすチレンブロック共重合体、水素化スチレンーブタジエーンーすチレンブロック共重合体、水素化スチレンーイソプレンーすチレンブロック共重合体等が挙げられる。

一方、熱硬化性樹脂としては、例えば、フェノールホルムアルデヒド樹脂、フランホルムアルデヒド樹脂、キシレンホルムアルデヒド樹脂、ケトンホルムアルデヒド樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂、メラミンホルムアルデヒド樹脂、アルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ビスマレイミド樹脂、トリアリルシアヌレート樹脂、熱硬化性アクリル樹脂、シリコーン樹脂、ウレタン樹脂等を挙げることができる。これらの樹脂は単独でも2種以上の組合せでも使用される。特にエポキシ樹脂は、1分子中にエポキシ基を2個以上有するモノマー、オリゴマー、ポリマー全般を言い、その分子量、分子構造を特に限定するものではないが、例えばビフェニル型エポキシ化合物、ビスフェノール型エポキシ化合物、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型樹脂、トリフェノールメタン型エポキシ化合物、アルキル変性トリフェノールメタン型

エポキシ化合物等が挙げられ、単独でも混合して用いることもできる。

本発明のホウ酸亜鉛は、原子吸光法で測定したナトリウム分の含有量が 100 ppm 以下、好ましくは 50 ppm 以下、更に好ましくは 30 ppm 以下であるという特徴を有しており、半導体封止用エポキシ樹脂に最適である。エポキシ樹脂を用いる場合は、硬化剤としてフェノールノボラック樹脂、ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂、パラキシリレン変性フェノール樹脂、テルペン変性フェノール樹脂が好ましく、更に硬化促進剤は、例えば 1,8-ジアザビシクロウンデセン、トリフェニルホスフィン、ベンジルジメチルアミン、2-メチルイミダゾール等が挙げられる。

更に、本発明のホウ酸亜鉛は、難燃剤成分として単独又は、他の難燃剤である水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ハイドロタルサイト類化合物、亜鉛変性ハイドロタルサイト類似化合物、リチウムアルミニウム複合水酸化物塩、多塩基性アルミニウムマグネシウム塩、亜鉛変性多塩基性アルミニウムマグネシウム塩、ドーソナイト、多価アルコール、多価アルコール部分エステル、エポキシ化合物等から選ばれる 1 種以上を組合わせて樹脂に配合する事が出来る。又、ホウ酸亜鉛より硬度の小さいものは、これらの難燃剤を用いて摩砕条件下で、本発明のホウ酸亜鉛の表面を被覆処理して使用してもよい。その場合、ホウ酸亜鉛 100 重量部あたり 0.5 乃

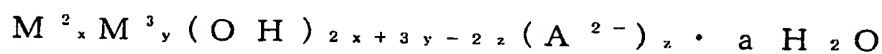
至 50 重量部、好ましくは 0.5 乃至 30 重量部配合もしくは被覆することが好ましい。

例えば、アルカリ土類金属化合物を使用した摩砕条件下での混合とは、アルカリ土類金属化合物がホウ酸亜鉛粒子で摩砕され、この摩砕により生成するアルカリ土類金属化合物の微粒子でホウ酸亜鉛粒子がまぶされるような混合を意味する。この摩砕混合では、ホウ酸亜鉛粒子がアルカリ土類金属化合物に比して著しく硬く、従ってホウ酸亜鉛粒子がアルカリ土類金属化合物に対する一種の粉砕媒体として作用していることが了解される。

摩砕混合に使用する装置としては、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー、チューブミル、ボールミル、振動ミル、ピンミル、擂潰機、アトマイザー等挙げることができる。

[ハイドロタルサイト]

ハイドロタルサイトは、炭酸アルミニウムマグネシウム水酸化物に属する合成鉱物であり、一般式 (4)



.. (4)

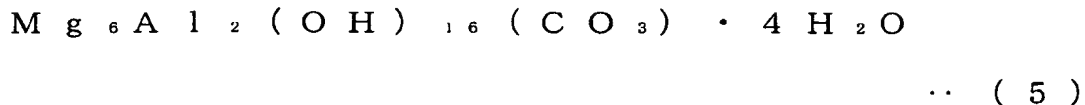
式中、 M^{2+} は Mg 等の 2 価金属イオンであり、 M^{3+} は Al 等の 3 価金属イオンであり、 A^{2-} は CO_3 等の 2 価アニオンであり、

x 、 y 及び z は $8 \geq x/y \geq 1/4$ および $z/(x+y) > 1/20$ を満足する正数であり、

a は $0.25 \leq a/(x+y) \leq 1.0$ を満足する数である。

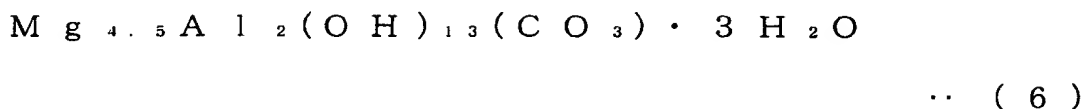
を有する複合金属水酸化物が使用される。

これらの複合金属水酸化物の内、下記式 (5)



で表わされる化合物は、ハイドロタルサイトとして知られる天然鉱物であり、この鉱物及び同族類は、協和化学工業株式会社の出願に係る特公昭47-32198号、特公昭48-29477号及び特公昭48-29478号公報記載の方法等により合成されるものである。

特に下記式 (6)



で示される化合物が塩素イオンの捕捉性能に優れていることも既に知られている。

上記のハイドロタルサイト類が水に十分に分散された状態において容易にイオン交換されるという特性、即ち炭酸イオンが他のアニオンでイオン交換されるという性質を利用して、過ハロゲン酸素酸イオンを導入したものをを用いることもできる。

具体的なハイドロタルサイト類化合物としては、組成式としては $\text{Mg}_{0.6}\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_{4.5}\text{Al}_2(\text{OH})_{13}\text{CO}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_{0.66}\text{Al}_{0.34}(\text{OH})_2(\text{SiO}_3)_{0.17} \cdot 0.52\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_{0.7}\text{Al}_{0.3}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.15} \cdot 0.55\text{H}_2\text{O}$ 等、商品名としては、アルカマイザー1、アルカマイザー2、アルカマイザー3、アルカマイザー4、DHT-4A、キョーワード等が挙げられる。

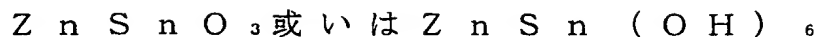
また、本発明で用いられる多価アルコール及び多価アルコールおよび多価アルコール部分エステルを構成する多価アルコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、ジグリセリン、ジペンタエリスリトール、マンニトール、ソルビトール、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、トリスイソシアヌレート、モノペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールアジペート等を挙げることができ、好ましくは、モノペンタエリスリトールまたはジペンタエリスリトールが使用される。

また、上記多価アルコール乃至そのエステルを単独もしくは、その中から選ばれる少なくとも1種以上を併用することもできる。

上記以外にアンチモン、ジルコニア、モリブデンの酸化物、水酸化物、硫化物、錫酸亜鉛、ヒドロキシ錫酸亜鉛、ハロゲン系難燃剤、リン酸エステル系難燃剤、ハロゲン化リン酸エステル系難燃剤等が単独或いは2種以上の組み合わせで使用される。

アンチモン系難燃剤としては、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン及びアンチモン酸ナトリウム等が好適に使用されるが、他にトリメチルスチビン、トリエチルスチビン、トリフェニルスチビン等も使用し得る。

錫酸亜鉛乃至ヒドロキシ錫酸亜鉛系難燃剤としては、
式 (7)



.. (7)

で表される組成のものが使用される。

ハロゲン系難燃剤としては、1, 2-ジクロロエタン、1, 2-ジブロモエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、1, 1, 2, 2-テトラブロモエタン、ヘキサクロロエタン、ヘキサブロモエタン、ジブロモテトラクロロエタン、1, 2, 3, 4-テトラクロロブタン、1, 2, 3, 4-テトラブロモブタン、塩素化パラフィン、臭素化パラフィン、などの脂肪族ハロゲン化合物；ペンタブロモモノクロロシクロヘキサン、ヘキサブロモシクロヘキサン、ヘキサクロロシクロヘキサン、ヘキサブロモシクロデカン、ヘキサクロロシクロデカン、ヘキサクロロシクロペンタジエン、ヘキサブロモシクロペンタジエン、クロルエンド酸、クロルエンド酸ジアリル、無水クロルエンド酸、同様の沃素化合物などの脂肪族ハロゲン化合物；ヘキサブロモベンゼン、ヘキサクロロベンゼン、ペンタブロモメチルベンゼン、ペンタクロロメチルベンゼン、ヘキサブロモジフェニル、ヘキサクロロジフェニル、ヘキサブロモジフェニルエーテル、ヘキサクロロジフェニルエーテル、ジブロモクレジルグリシジルエーテル、デカブロモビフェニルエーテル、デカクロロビフェニルエーテル、デカブロモジフェニルオキ

シド、デカクロロジフェニルオキシド、オクタブロモジフェニルエーテル、オクタクロロジフェニルエーテル、トリブロモフェノール、トリクロロフェノール、テトラブロモビスフェノール A、テトラクロロビスフェノール A、テトラブロモビスフェノール F、テトラブロモビスフェノール A D、ジブロモジクロロビスフェノール A、テトラブロモビスフェノール A のジアセテート、テトラクロロビスフェノール A のジアセテート、テトラブロー 2, 2-ビス(4, 4'-ジメトキシフェニル)プロパン、テトラクロロ 2, 2-ビス(4, 4'-ジメトキシフェニル)プロパン、テトラブロモ無水フタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、塩素化エポキシノボラック型フェノール樹脂、臭素化エポキシノボラック型フェノール樹脂、臭素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、同様の沃素化合物などの芳香族ハロゲン化合物を例示することができる。

リン酸エステル系難燃剤としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート等が挙げられる。

ハロゲン化リン酸エステル系難燃剤としては、トリス(クロロエチル)ホスフェート、トリス(2-クロロプロピル)ホスフェート、トリス(2, 3-ジクロロプロ

ピル) ホスフェート、トリス(2, 3-ジブロモプロピル) ホスフェート、トリス(ブロモクロロプロピル) ホスフェート等が挙げられる。

これらの難燃剤は、ホウ酸亜鉛に対して、1 : 20 乃至 20 : 1、特に 1 : 10 乃至 10 : 1 の重量比で組み合わせると、発煙抑制の点でも、難燃性付与の点でも有効であり、火災発生に際しても、難燃性付与と発煙抑制とにより、避難や救助、消火等の活動が容易となる。

また、樹脂として塩素含有重合体を使用した場合には、可塑剤、滑剤、主熱安定剤、補助安定剤、着色剤、耐候安定剤、老化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、強化剤、改質用樹脂乃至ゴム、塩基性無機金属塩、キレート剤、酸化防止剤、エポキシ化合物、その他補強剤乃至充填剤等のそれ自体公知の配合剤と共に、発煙抑制剤を配合するのがよい。

可塑剤としては、塩素含有重合体用可塑剤として公知の任意のもの、例えばフタル酸エステル、トメリット酸エステル、ピロメリット酸エステル、脂肪族二塩基酸エステル、リン酸エステル、ヒドロキシ多価カルボン酸エステル、モノ脂肪酸エステル、多価アルコールエステル、エポキシ系可塑剤、ポリエステル系可塑剤が使用される。

また、滑剤としては、各種ワックス類、例えば石油系ワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワッ

クス、脂肪酸乃至その誘導体、動植物ワックス等が使用される。

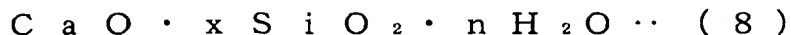
これら可塑剤及び滑剤の配合量は、塩素含有重合体の用途、即ち軟質配合であるか、硬質配合であるかによっても相違するが、前者の場合、樹脂 100 重量部当り、可塑剤は 20 乃至 100 重量部、特に 30 乃至 80 重量部の量、滑剤は 0.05 乃至 5 重量部、特に 0.5 乃至 3 重量部の量で配合するのがよく、また後者の場合、可塑剤は 0 乃至 10 重量部、特に 0 乃至 5 重量部の量、滑剤は 0.1 乃至 5 重量部、特に 0.2 乃至 3 重量部の量で配合するのがよい。

主安定剤としては公知のもの、例えば鉛系安定剤や、非鉛系安定剤が単独或いは 2 種以上の組み合わせで使用される。

鉛系安定剤としては、それ自体公知の任意のもの、特に三塩基性乃至四塩基性硫酸鉛、塩基性亜リン酸鉛、塩基性ケイ酸鉛、塩基性炭酸鉛、塩基性マレイン酸鉛、塩基性フタル酸鉛、塩基性ステアリン酸鉛、高級脂肪酸鉛或いはこれらの 2 種以上の組合せが挙げられる。

非鉛系安定剤としては、無機の非鉛系安定剤、金属石鹸系安定剤、有機錫系安定剤等が挙げられ、無機の非鉛系安定剤としては、ケイ酸アルカリ土類金属塩系安定剤、アルミノケイ酸アルカリ土類金属塩系安定剤、アルカリ土類金属または亜鉛－アルミニウム複合水酸化物炭酸塩等が使用される。

ケイ酸アルカリ土類金属塩系安定剤の適当な例は、一般式 (8)



式中、 x は 0.5 以上の数であり、 n は 2.5 以下の数である、

で表される化学組成を有し且つ面間隔 3.01 乃至 3.08 オングストローム、面間隔 2.78 乃至 2.82 オングストローム及び面間隔 1.81 乃至 1.84 オングストロームに X 線回折像を有する微結晶カルシウムシリケート或いはその多価アルコールとの複合物である。多価アルコールの適当な例は、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等である。

アルミノケイ酸アルカリ土類金属塩系安定剤の適当な例は、A 型、X 型、Y 型、L 型、P 型、T 型（ネフェリン）等の他に、オフレタイト、エリオナイト、モルデナイト、フェリエライト、クリノプチロライト、チャバサイト、アナルサイム、ソーダライト族アルミノケイ酸塩等の各種結晶構造のものが何れも使用されるが、塩化水素捕捉能の点で、特に A 型ゼオライトが好ましい。

金属石ケン系安定剤としては、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛等が単独又は 2 種以上の組合せで使用される。

有機錫系安定剤としては、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレエート、オルガノ錫メルカプタイド、ジ

—n—オクチル錫ラウレート、ジ—n—オクチル錫マレエートポリマー、ジ—n—オクチル錫ビス2—エチルヘキシルマレエート、ジ—n—オクチル錫ビスイソオクチルチオグリコレート等が使用される。

上記安定剤は、樹脂100重量部当たり、0.1乃至20重量部、特に0.5乃至10重量部の量で用いるのが、熱安定化及び初期着色防止の点で好ましい。

これらの安定剤は単独でも或いは2種以上の組み合わせでも使用されるが、塩素含有重合体の酸素指数濃度を低下させないという意味では、無機系安定剤を主体としたものを用いるのが好ましい。

更に、塩素含有重合体組成物では、 β —ジケトンまたは β —ケト酸エステルを、樹脂100重量部当たり0.05乃至10重量部、特に0.1乃至3重量部の量で更に配合することが好ましい。上記キレート剤成分を用いることにより、初期着色を有効に防止することが可能となる。

β —ジケトンまたは β —ケト酸エステルとしては、例えば、1,3—シクロヘキサジオン、メチレンビス—1,3—シクロヘキサジオン、2—ベンジルー1,3—シクロヘキサジオン、アセチルテトラロン、パルミトイルテトラロン、ステアロイルテトラロン、ベンゾイルテトラロン、2—アセチルシクロヘキサノン、2—ベンゾイルシクロヘキサノン、2—アセチルー1,3—シクロヘキサンジオン、ビス(ベンゾイル)メタン、ベンゾイル

ー p ー クロルベンゾイルメタン、ビス（4ーメチルベンゾイル）メタン、ビス（2ーヒドロキシベンゾイル）メタン、ベンゾイルアセトン、トリベンゾイルメタン、ジアセチルベンゾイルメタン、ステアロイルベンゾイルメタン、パルミトイルベンゾイルメタン、ラウロイルベンゾイルメタン、ジベンゾイルメタン、ビス（4ークロルベンゾイル）メタン、ビス（メチレンー3，4ージオキシベンゾイル）メタン、ベンゾイルアセチルフェニルメタン、ステアロイル（4ーメトキシベンゾイル）メタン、ブタノイルアセトン、ジステアロイルメタン、アセチルアセトン、ステアロイルアセトン、ビス（シクロヘキサノイル）ーメタン及びジピバロイルメタン等を用いることが出来る。

塩素含有重合体組成物及びポリオレフィン系樹脂等ではまた、前記成分に加えて、フェノール系酸化防止剤を、樹脂成分100重量部当たり0.005乃至3重量部、特に0.01乃至0.5重量部の量で用いることが好ましい。この酸化防止剤は、熱安定性の向上に有効であると共に、連鎖反応による熱減成等を抑制するのに有用である。

フェノール系酸化防止剤としては、ビスフェノール型酸化防止剤、立体障害性フェノール系酸化防止剤が何れも使用される。例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールB、ビスフェノールF、2，6ージフェニルー4ーオクタデシロキシフェノール、ステアリル（3，5ージ

第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - プロピオネート、ジステアシル (3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) ホスホネート、1, 6 - ヘキサメチレンビス [(3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、1, 6 - ヘキサメチレンビス [(3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオン酸アミド]、ビス [3, 3 - ビス (4 - ヒドロキシ - 3 - 第三ブチルフェニル) ブチリックアシッド] グリコールエステル、1, 1, 3 - トリス (2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - 第三ブチルフェニル) ブタン、1, 3, 5 - トリス (2, 6 - ジメチル - 3 - ヒドロキシ - 4 - 第三ブチルベンジル) イソシアヌレート、1, 3, 5 - トリス (3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、トリエチレングリコールビス [(3 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) プロピオネート] などがあげられる。

紫外線吸収剤としては例えば、2, 4 - ジヒドロキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノン、5, 5' - メチレンビス (2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノン) 等の 2 - ヒドロキシベンゾフェノン類；2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 3' - 第三ブチル - 5' - メチルフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - 第三オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2

ー（２'ーヒドロキシ３'，５'ージクミルフェニル）ベンゾトリアゾール、２，２'ーメチレンビス（４ー第三オクチルー６ーベンゾトリアゾリル）フェノール等の２ー（２'ーヒドロキシフェニル）ベンゾトリアゾール類があげられる。

光安定剤としては、ヒンダードアミン系光安定剤等が挙げられ、例えば、１，２，２，６，６ーペンタメチルー４ーピペリジルステアレート、２，２，６，６ーテトラメチルー４ーピペリジルベンゾエート、Nー（２，２，６，６ーテトラメチルー４ーピペリジル）ドデシルコハク酸イミド、１ー〔（３，５ージ第三ブチルー４ーヒドロキシフェニル）プロピオニルオキシエチル〕ー２，２，６，６ーテトラメチルー４ーピペリジルー（３，５ージ第三ブチルー４ーヒドロキシフェニル）プロピオネート、ビス（２，２，６，６ーテトラメチルー４ーピペリジル）セバケート、テトラ（２，２，６，６ーテトラメチルー４ーピペリジル）ブタンテトラカルボキシレート、テトラ（１，２，２，６，６ーペンタメチルー４ーピペリジル）ブタンテトラカルボキシレート、ビス（２，２，６，６ーテトラメチルー４ーピペリジル）・ジ（トリデシル）ブタンテトラカルボキシレート、ビス（１，２，２，６，６ーペンタメチルー４ーピペリジル）・ジ（トリデシル）ブタンテトラカルボキシレートなどがあげられる。

上記配合成分を塩素含有重合体等に配合するには、可

塑剤及び／又は滑剤を除く各配合成分を予めワンパッケージ配合剤としてブレンドし、必要により造粒しておき、これを、ロール、バンバリーミキサー、あるいはペレタイザー等の混練装置を使用して塩素含有重合体に可塑剤及び／又は滑剤と共に配合して、パイプ等の成形用の硬質用組成物或いは電線被覆用等の軟質用組成物とするか、或いはプラスチックとし、カレンダー加工、熔融押出し成形、スラッシュ成形等でフィルム、シート、タイル、その他の成形品として成形でき、またコーティングに用いることができる。

また、本発明のホウ酸亜鉛は抗菌剤、水ガラス硬化剤として用いることもできる。抗菌剤の具体的利用分野としては、例えば鮮度保持フィルムやシート（雰囲気殺菌、抗菌）、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン、アクリル等の繊維製品、抗菌紙、ダンボール（防菌、抗菌、防かび）、壁材、天井材、敷物、床材、畳、屋根下地材等の建材製品、トイレタリー、化粧品、塗料（防菌、抗菌、防かび）、散布或いはスプレー防菌剤、台所浴用製品（袋、容器、まな板、スノコ等）、魚網、防藻剤等に利用することができる。またセメントモルタル、セメントコンクリートの混合物に混合して使用し、抗菌性のセメントモルタルやセメントコンクリートの製品（現場施工を含む）を造ることができる。その他抗菌を目的として種々の製品に応用することができる。

本発明の特定の結晶子サイズを有し且つナトリウム分の含有量が著しく低減されたホウ酸亜鉛は、樹脂中への分散性に優れておりしかも配合樹脂の表面の平滑性や艶、更には外觀特性を顕著に向上させることが可能であり、しかも難燃剤や煙抑制剤として配合した樹脂の電気的特性を優れたレベルに維持することが可能である。特に、塩素含有樹脂、ナイロン、エポキシ樹脂等の難燃性を向上させる効果を有している。

実施例

以下の実施例における、測定は下記の方法で行った。

(1) 平均粒径及び粒度

C o u l t e r 社製 Particle Size Analyzer Model LS230を使用し、平均粒径及び粒度を測定した。

(2) X線回析

理学電機（株）製のガイガーフレックスRAD-Bシステムを用いて、C u - K α にて測定した。

ターゲット	C u
フィルター	湾曲結晶グラファイト
	モノクロメーター
検出器	S C
電圧	4 0 K V
電流	2 0 m A
カウント	
フルスケール	7 0 0 c / s

ス ム ー ジ ン グ

ポ イ ン ト 2 5

走 査 速 度 $2^{\circ} / \text{min}$

ス テ ッ プ サ ン

プ リ ン グ 0 . 0 2 $^{\circ}$

ス リ ッ ト D S 1° R S 0 . 1 5 m m
S S 1°

照 角 6°

(3) 結 晶 子 サ イ ズ 測 定 時 の X 線 回 折 条 件

理 学 電 気 (株) 製 ガ イ ガ ー フ レ ッ ク ス R A D - 1 B シ
ス テ ム 用 を い て 、 C u - K α に て 測 定 し た 。

タ ー ゲ ッ ト C u

フ ィ ル タ ー N i

管 電 圧 4 0 k V

管 電 流 2 0 m A

カ ウ ン ト

フ ル ス ケ ー ル 4 k c p s

走 査 速 度 0 . 2 5 d e g / m i n

時 定 数 0 . 5 s e c

ス リ ッ ト D S (S S) 0 . 5 d e g

R S 0 . 1 5 m m

照 角 6°

な お 、 図 2 5 は 回 折 ピ ー ク の 半 値 幅 を 求 め る 代 表 例 と
し て 、 図 1 の 面 指 数 (0 2 0) を 求 め た ピ ー ク を 示 す 。

(4) S E M 測 定

日立製作所製 S-570 走査型電子顕微鏡を用いて測定した。

(5) 原子吸光度測定

日立製作所製 Z-8200 を用いて測定した。

(6) 化学分析

JIS R 9011 の石灰の化学分析法に準拠して行なった。

(実施例 1)

ホウ酸 (B_2O_3 分として 56.3% 含有) 72.5 g を純水 1000 ml に溶解した水溶液をつくる。この水溶液に亜鉛華 (ZnO 分として 99.4% 含有) 95.7 g とホウ酸 (B_2O_3 分として 56.3% 含有) 217.5 g を添加し、モル比が $B_2O_3 / ZnO = 2.0$ になるように調製し攪拌混合した。次に、この溶液を $60^\circ C$ で 120 分間攪拌反応した。更にこの溶液を $90^\circ C$ で 4 時間攪拌反応した。得られた生成物を濾過水洗し、その後 $105^\circ C$ で乾燥してホウ酸亜鉛 (試料 A-1) を得た。得られたホウ酸亜鉛 (試料 A-1) の化学組成及び物性を表 3 に示し、その X 線回折像を図 1 に、電子顕微鏡写真を図 2 及び図 3 に示す。

(実施例 2)

ホウ酸 (B_2O_3 分として 56.3% 含有) 72.5 g を、あらかじめホウ酸亜鉛 ($2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$) 1.25 g

を種として加えた純水 1 0 0 0 m l に溶解した水溶液をつくる。この水溶液に亜鉛華 (ZnO 分として 9 9 . 4 % 含有) 9 5 . 7 g とホウ酸 (B_2O_3 分として 5 6 . 3 % 含有) 217.5 g を添加し、モル比が $B_2O_3 / ZnO = 2 . 0$ になるように調製し攪拌混合した。次に、この溶液を 6 0 °C で 9 0 分間攪拌反応した。更にこの溶液を 9 0 °C で 4 時間攪拌反応した。得られた生成物を濾過水洗し、その後 1 0 5 °C で乾燥してホウ酸亜鉛 (試料 A-2) を得た。得られたホウ酸亜鉛 (試料 A-2) の化学組成及び物性を表 3 に示し、その X 線回折像を図 4 に、電子顕微鏡写真を図 5 に示す。

(実施例 3)

ホウ酸 (B_2O_3 分として 5 6 . 3 % 含有) 7 2 . 5 g を純水 1 0 0 0 m l に溶解した水溶液をつくる。この水溶液に亜鉛華 (ZnO 分として 9 9 . 4 % 含有) 9 5 . 7 g とホウ酸 (B_2O_3 分として 5 6 . 3 % 含有) 2 1 7 . 5 g を添加し、モル比が $B_2O_3 / ZnO = 2 . 0$ になるように調製し攪拌混合した。次に、この溶液を 4 5 °C で 1 2 0 分間攪拌反応した。更にこの溶液を 9 0 °C で 4 時間攪拌反応した。得られた生成物を濾過水洗し、その後 1 0 5 °C で乾燥してホウ酸亜鉛 (試料 A-3) を得た。得られたホウ酸亜鉛 (試料 A-3) の化学組成及び物性を表 3 に示し、その X 線回折像を図 6 に、電子顕微鏡写真を図 7 に示す。

(実施例 4)

ホウ酸 (B_2O_3 分として 56.3% 含有) 72.5 g を純水 1000 ml に溶解した水溶液をつくる。この水溶液に亜鉛華 (ZnO 分として 99.4% 含有) 95.7 g とホウ酸 (B_2O_3 分として 56.3% 含有) 217.5 g を添加し、モル比が $B_2O_3 / ZnO = 2.0$ になるように調製し攪拌混合した。次に、この溶液を $60^\circ C$ で 120 分間攪拌反応した。更にこの溶液を $80^\circ C$ で 8 時間攪拌反応した。得られた生成物を濾過水洗し、その後 $105^\circ C$ で乾燥してホウ酸亜鉛 (試料 A-4) を得た。得られたホウ酸亜鉛 (試料 A-4) の化学組成及び物性を表 3 に示し、その X 線回折像を図 8 に、電子顕微鏡写真を図 9 に示す。

(実施例 5)

ホウ酸 (B_2O_3 分として 56.3% 含有) 72.5 g を純水 1000 ml に溶解した水溶液をつくる。この水溶液に亜鉛華 (ZnO 分として 99.4% 含有) 95.7 g とホウ酸 (B_2O_3 分として 56.3% 含有) 217.5 g を添加し、モル比が $B_2O_3 / ZnO = 2.0$ になるように調製し攪拌混合した。次に、この溶液を $60^\circ C$ で 120 分間攪拌反応した。更にこの溶液を $85^\circ C$ で 6 時間攪拌反応した。得られた生成物を濾過水洗し、その後 $105^\circ C$ で乾燥してホウ酸亜鉛 (試料 A-5) を得た。得られたホウ酸亜鉛 (試料 A-5) の化学組成及び物性を表 3 に示し、その X 線回折像を図 10 に、電子顕微鏡写真を図

11に示す。

(実施例6)

ホウ酸 (B_2O_3 分として 56.3% 含有) 72.5g をあらかじめホウ酸亜鉛 ($2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$) 1.25g を種として加えた純水 1000 ml に溶解した水溶液をつくる。この水溶液に亜鉛華 (ZnO 分として 99.4% 含有) 95.7g とホウ酸 (B_2O_3 分として 56.3% 含有) 217.5g を添加し、モル比が $B_2O_3 / ZnO = 2.0$ になるように調製し攪拌混合した。次に、この溶液を $65^\circ C$ で 80 分間攪拌反応した。更にこの溶液を $90^\circ C$ で 4 時間攪拌反応した。得られた生成物を濾過水洗し、その後 $105^\circ C$ で乾燥してホウ酸亜鉛 (試料 A-6) を得た。得られたホウ酸亜鉛 (試料 A-6) の化学組成及び物性を表 3 に示し、その X 線回折像を図 12 に、電子顕微鏡写真を図 13 に示す。

(実施例7)

ホウ酸 (B_2O_3 分として 56.3% 含有) 72.5g を純水 1000 ml に溶解した水溶液をつくる。この水溶液に亜鉛華 (ZnO 分として 99.4% 含有) 95.7g とホウ酸 (B_2O_3 分として 56.3% 含有) 217.5g を添加し、モル比が $B_2O_3 / ZnO = 2.0$ になるように調製し攪拌混合した。次に、この溶液を $55^\circ C$ で 120 分間攪拌反応した。更にこの溶液を $75^\circ C$ で 7 時間攪拌反応した。得られた生成物を濾過水洗し、その後 $105^\circ C$ で乾燥してホウ酸亜鉛 (試料 A-7) を得た。得られた

ホウ酸亜鉛（試料 A-7）の化学組成及び物性を表 3 に示し、その X 線回折像を図 14 に、電子顕微鏡写真を図 15 に示す。

（実施例 8）

ホウ酸（ B_2O_3 分として 56.3% 含有）72.5g を純水 1000ml に溶解した水溶液をつくる。この水溶液に亜鉛華（ZnO 分として 99.4% 含有）95.7g とホウ酸（ B_2O_3 分として 56.3% 含有）217.5g を添加し、モル比が $B_2O_3 / ZnO = 2.0$ になるように調製し攪拌混合した。次に、この溶液を 60℃ で 90 分間攪拌反応した。更にこの溶液を 110℃ で 4 時間攪拌反応した。得られた生成物を濾過水洗し、その後 105℃ で乾燥してホウ酸亜鉛（試料 A-8）を得た。得られたホウ酸亜鉛（試料 A-8）の化学組成及び物性を表 3 に示し、その X 線回折像を図 16 に、電子顕微鏡写真を図 17 に示す。

（比較例 1）

ホウ酸（ B_2O_3 分として 56.3% 含有）72.5g を純水 1000ml に溶解した水溶液をつくる。この水溶液に亜鉛華（ZnO 分として 99.4% 含有）95.7g とホウ酸（ B_2O_3 分として 56.3% 含有）217.5g を添加し、モル比が $B_2O_3 / ZnO = 2.0$ になるように調製し攪拌混合した。次に、この溶液を 35℃ で 120 分間攪拌反応した。更にこの溶液を 90℃ で 4 時間攪拌反応した。得られた生成物を濾過水洗し、その後 105

℃で乾燥してホウ酸亜鉛（試料H-1）を得た。得られたホウ酸亜鉛（試料H-1）の化学組成及び物性を表3に示し、そのX線回折像を図18に、電子顕微鏡写真を図19に示す。得られたホウ酸亜鉛（試料H-1）は、図18より、2・3型のホウ酸亜鉛でも7水和物（ $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）と、3・5型のホウ酸亜鉛（ $3\text{ZnO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ）との混晶であり、また未反応の酸化亜鉛のピークも見られ、純粋な2・3型のホウ酸亜鉛は得られなかった。

（比較例2）

ホウ酸（ B_2O_3 分として56.3%含有）72.5gを純水1000mlに溶解した水溶液をつくる。この水溶液に亜鉛華（ ZnO 分として99.4%含有）95.7gとホウ酸（ B_2O_3 分として56.3%含有）217.5gを添加し、モル比が $\text{B}_2\text{O}_3/\text{ZnO} = 2.0$ になるように調製し攪拌混合した。次に、この溶液を60℃で90分間攪拌反応した。更にこの溶液を150℃で4時間攪拌反応した。得られた生成物を濾過水洗し、その後105℃で乾燥してホウ酸亜鉛（試料H-2）を得た。得られたホウ酸亜鉛（試料H-2）の化学組成及び物性を表3に示し、そのX線回折像を図20に、電子顕微鏡写真を図21に示す。

（比較例3～4）

市販品A社製ホウ酸亜鉛（試料H-3）及びB社製ホウ

酸亜鉛（試料 H-4）の 2 種類を実施例 1 と同様に化学組成及び物性を表 3 に示し、その X 線回折像を図 22（H-3）及び図 24（H-4）に、電子顕微鏡写真を図 23（H-3）に示す。

次に、本発明品の評価結果を詳しく説明する。尚、試験方法は次の方法によった。

（ 1 ） 体積固有抵抗試験（ V . R ）

下記配合 1 を 3 . 5 インチロールミルで 1 6 0 °C で 7 分間混練後、1 7 0 °C、1 5 0 K g / c m ² で 5 分間プレスし、厚さ 1 m m のシートを作製した。

このシートを JIS K6723-6.8 に記載の方法に準拠して体積固有抵抗（ $\Omega \cdot \text{cm}$ ）を求めた。

（ 配合 1 ）

塩化ビニル樹脂（P = 1300）	100 部
DINP（ジイソノニルフタレート）	50 部
三塩基性硫酸鉛	3.0 部
ステアリン酸鉛	0.5 部
試料	5 ~ 15 部

（ 2 ） 限界酸素指数（ L . O . I ）

下記配合 2 を 3 . 5 インチロールミルで 1 6 0 °C で 7 分間混練後、1 7 0 °C、1 5 0 K g / c m ² で 5 分間プレスし、厚さ 1 m m のシートを作製した。

このシートを（株）東洋精機製作所製キャンドル法燃焼試験機を使用し、JIS K 7 2 0 1 B 法に準じて、限界酸素指数（L . O . I 値 %）を測定し難燃性を評

価した。

(配合 2)

塩化ビニル樹脂 (P=1300)	100部
DINP (ジイソノニルフタレート)	50部
三塩基性硫酸鉛	3.0部
ステアリン酸鉛	0.5部
三酸化アンチモン	0～10部
スズ酸亜鉛	0～10部
試料	1～15部

以下に本発明の応用例を示す。

(実施例 9～17)

下記表 4 に示した試料 A-1 単独の体積固有抵抗試験と試料 A-1 と三酸化アンチモン又はスズ酸亜鉛を併用したときの限界酸素指数試験の結果を示す。

(実施例 18～32)

表 5 に示す配合で試料 A-1 と市販の水酸化マグネシウム、ハイドロタルサイト、多価アルコール、水酸化カルシウム、ケイ酸カルシウム、エポキシ化合物及び脂肪酸塩を表 5 に記載の割合で 7 L の磁性ポットミルに 10～20 mmφ の磁性ボール 2.5 L と共に入れ、5 時間摩砕混合を行い、次いでアトマイザーで粉砕し試料約 300 g を得た。その限界酸素指数試験等の結果を表 5 を示す。

(実施例 33～43)

表 6 に示した配合割合で前記の条件で試験片を作成し、三酸化アンチモン、スズ酸亜鉛等を併用したときの限界酸素指数試験等の結果を示す。

(比較例 5～14)

下記表 7 に示した比較試料 H-3 の体積固有抵抗試験と、比較試料 H-1、H-3 及び H-4 と三酸化アンチモン又はスズ酸亜鉛を併用したときの限界酸素指数試験の結果を示す。

(実施例 44～50 及び比較例 15)

架橋ポリエチレン (NUC-9025) 100 重量部に表 8 に示した試料を配合して、105℃で5分間混練し、シートを作成した。得られたシートについて体積固有抵抗試験と、限界酸素指数試験を行い結果を表 8 に示す。なお、比較のためになにも配合していないブランクの結果も示す。

(実施例 51～52 及び比較例 16～18)

ポリの容器に 3 号ケイ酸ソーダ 100 g 秤取り、試料 A-1 又は A-4 と比較例としてホウ酸、亜鉛華、燐酸亜鉛それぞれ 30 g を入れ軽く攪拌し、ケイ酸ソーダに対する分散と硬化するまでの時間を測定した。その結果を表 9 に示す。

分散性については硬化するまで目視観察を行い、下記の様に評価した。

◎：分散性が非常に良い。

○：分散性が良い。

×：分散性が悪く、分離或いは凝集が起きている。

表 3

特許実施例(合成条件及び分析結果)

試料名 種	実施例1 A-1	実施例2 A-2	実施例3 A-3	実施例4 A-4	実施例5 A-5	実施例6 A-6	実施例7 A-7	実施例8 A-8
合成温度(1段目) °C	無	60	45	60	60	65	55	60
合成温度(2段目) °C	90	90	90	80	85	90	75	110
結晶子サイズ(020) (nm)	67.6	90.0	78.9	89.2	92.6	73.5	63.3	82
結晶子サイズ(101) (nm)	64.1	59.1	60.0	42.0	71.0	40.3	46.1	56.3
結晶子サイズ(200) (nm)	64.5	73.5	70.7	78.3	82.2	86.1	88.0	76.1
結晶子サイズの積 (nm ³)	279489	390947	334694	293343	540432	255033	256795	351323
メジアン径(μm)	2.8	2.7	2.9	3.4	3.2	3	2.5	3.1
Na(ppm)	15	20	18	16	16	15	19	16
モル比(B ₂ O ₃ /ZnO)	1.49	1.50	1.47	1.49	1.48	1.49	1.46	1.51
モル比(H ₂ O/ZnO)	1.60	1.61	1.63	1.62	1.63	1.61	1.65	1.61

試料名 種	比較例1 H-1	比較例2 H-2	比較例3 H-3	比較例4 H-4
合成温度(1段目)	無	無	-	-
合成温度(2段目)	35	60	-	-
結晶子サイズ(020) (nm)	90	150	-	-
結晶子サイズ(101) (nm)		55.3	55.1	58.2
結晶子サイズ(200) (nm)		51.1	50.1	52.5
結晶子サイズの積 (nm ³)		66.5	51.1	55.4
メジアン径(μm)		187918	141062	169274
Na(ppm)	4.3	3.2	8.6	3
モル比(B ₂ O ₃ /ZnO)	25	17	348	230
モル比(H ₂ O/ZnO)	1.40	1.50	1.51	1.49
	2.35	1.72	1.71	1.67

表 4

三酸化アンチモン及び錫酸亜鉛との併用実施例

[illegible]

表 5

コーティング品及び変量の実施例

(試験配合)																	
PVC(P=1300)	100phr																
DNP	50phr																
三塩基性硫酸鉛	3.0phr																
ステアリン酸鉛	0.5phr																
試料	10phr																

試料名	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28
試料(A-1)	A-9	A-10	A-11	A-12	A-13	A-14	A-15	A-16	A-17	A-18	A-19
Mg(OH) ₂	10.0	9.70	9.70	9.70	9.70	9.70	9.70	9.70	9.50	9.50	9.50
多価アルコール(ジペンタエリスリール)		0.30							0.5		
ハイドロタルサイト(アルカマイザー1)				0.3							0.5
ESBO(エポキシ化大豆油)					0.3						
Ca(OH) ₂						0.3					
ステアリン酸マグネシウム							0.3				
ケイ酸カルシウム								0.3			
O.I値	26.2	26.2	26.2	26.2	26.2	26.2	26.2	26.2	26.2	26.1	26.2

試料名	実施例29	実施例30	実施例31	実施例32
試料(A-1)	A-20	A-21	A-22	A-23
Mg(OH) ₂	9.5	9.5	9.5	9.5
多価アルコール(ジペンタエリスリール)				
ハイドロタルサイト(アルカマイザー1)				
ESBO(エポキシ化大豆油)	0.5			
Ca(OH) ₂		0.5		
ステアリン酸マグネシウム			0.5	
ケイ酸カルシウム				0.5
O.I値	26.1	26.2	26.1	26.2

表 6

コーティング品及び変量品と三酸化アンチモン、錫酸亜鉛との併用実施例

(試験配合)		実施例33	実施例34	実施例35	実施例36	実施例37	実施例38	実施例39	実施例40	実施例41	実施例42	実施例43
PVC(P=1300)	100phr	5	10									
DINP	50phr			5								
三塩基性硫酸鉛	3.0phr				5	10						
ステアリン酸鉛	0.5phr						3					
難燃剤	10~13phr							5	3			
試験料(A-10)												
試験料(A-11)												
試験料(A-12)												
試験料(A-16)												
試験料(A-17)										5		
試験料(A-18)												
試験料(A-19)											3	
試験料(A-23)												5
Sb ₂ O ₃	5				5			5			7	
ビロキシ錫酸亜鉛(ZHS)			3	5		3	7		7	5		5
Q.1値	30.0	28.2	28.0	30.0	29.8	28.1	29.8	30.0	29.8	28.0	30.4	28.0

表 7

三酸化アンチモン及び錫酸亜鉛との併用比較例

[illegible]

表 8

	比較例15	実施例45	実施例46	実施例47	実施例48	実施例49	実施例50	単位
試料(A-1)	—	10	20	40				phr
試料(A-3)	—				10	20	40	phr
O.I値	18	19.5	20.8	23.8	19.3	20.5	23.2	
V. R 30°C (× 10 ¹⁷ Ω cm)	2.6	1.5	1.3	1.0	1.1	1.0	0.5	

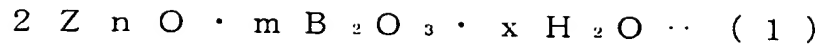
表 9

3号ケイ酸ソーダにおける硬化性(室温)

	実施例51	実施例52	比較例16	比較例17	比較例18
サンプル名	A-1	A-4	硼酸	ZnO	磷酸亜鉛
3号ケイ酸ソーダ(g)	100	100	100	100	100
サンプル(g)	30	30	30	30	30
硬化時間	13分	18分	直ぐ硬化	硬化せず	35hr
分散性	◎	◎	×	○	×

請 求 の 範 囲

1. 下記式 (1)



式中、 m は 2.8 乃至 3.2 の数であり、 x は 4 以下の数である、

で表される化学的組成を有するホウ酸亜鉛であって、X線回折 (C u - k α) における面指数 (0 2 0)、(1 0 1) 及び (2 0 0) の回折ピークから求めた結晶子サイズが何れも 40.0 nm 以上であり、且つ原子吸光法で測定したナトリウム分の含有量が 100 ppm 以下であることを特徴とするホウ酸亜鉛。

2. 走査型電子顕微鏡写真で測定して個々の粒子が独立した菱状六面体から成り且つ前記菱状六面体粒子の一辺の長さが 0.3 乃至 7.0 μm の範囲にあることを特徴とする請求項 1 に記載のホウ酸亜鉛。

3. 面指数 (0 2 0)、(1 0 1) 及び (2 0 0) の回折ピークから求めた結晶子サイズの積が 200,000 nm^3 以上であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のホウ酸亜鉛。

4. レーザ回折法で求めた体積基準メジアン径が 1.0 乃至 6.0 μm の範囲にあることを特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れかに記載のホウ酸亜鉛。

5. 亜鉛華とホウ酸とを実質上化学量論的量比で相対的に低い温度で反応させてホウ酸亜鉛の微結晶体を製造し

、必要により熟成を行った後、反応系を相対的に高温に維持して結晶成長させることを特徴とするホウ酸亜鉛の製法。

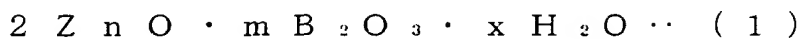
6. 請求項1乃至4の何れかに記載のホウ酸亜鉛から成ることを特徴とする難燃剤乃至難燃助剤。

7. 請求項1乃至4の何れかに記載のホウ酸亜鉛から成ることを特徴とする煙抑制剤。

8. 請求項1乃至4の何れかに記載のホウ酸亜鉛から成ることを特徴とする抗菌剤。

9. 請求項1乃至4の何れかに記載のホウ酸亜鉛から成ることを特徴とする水ガラス硬化剤。

10. 熱可塑性樹脂及び／または熱硬化性樹脂とホウ酸亜鉛とを含有する樹脂組成物であって、ホウ酸亜鉛が下記式(1)



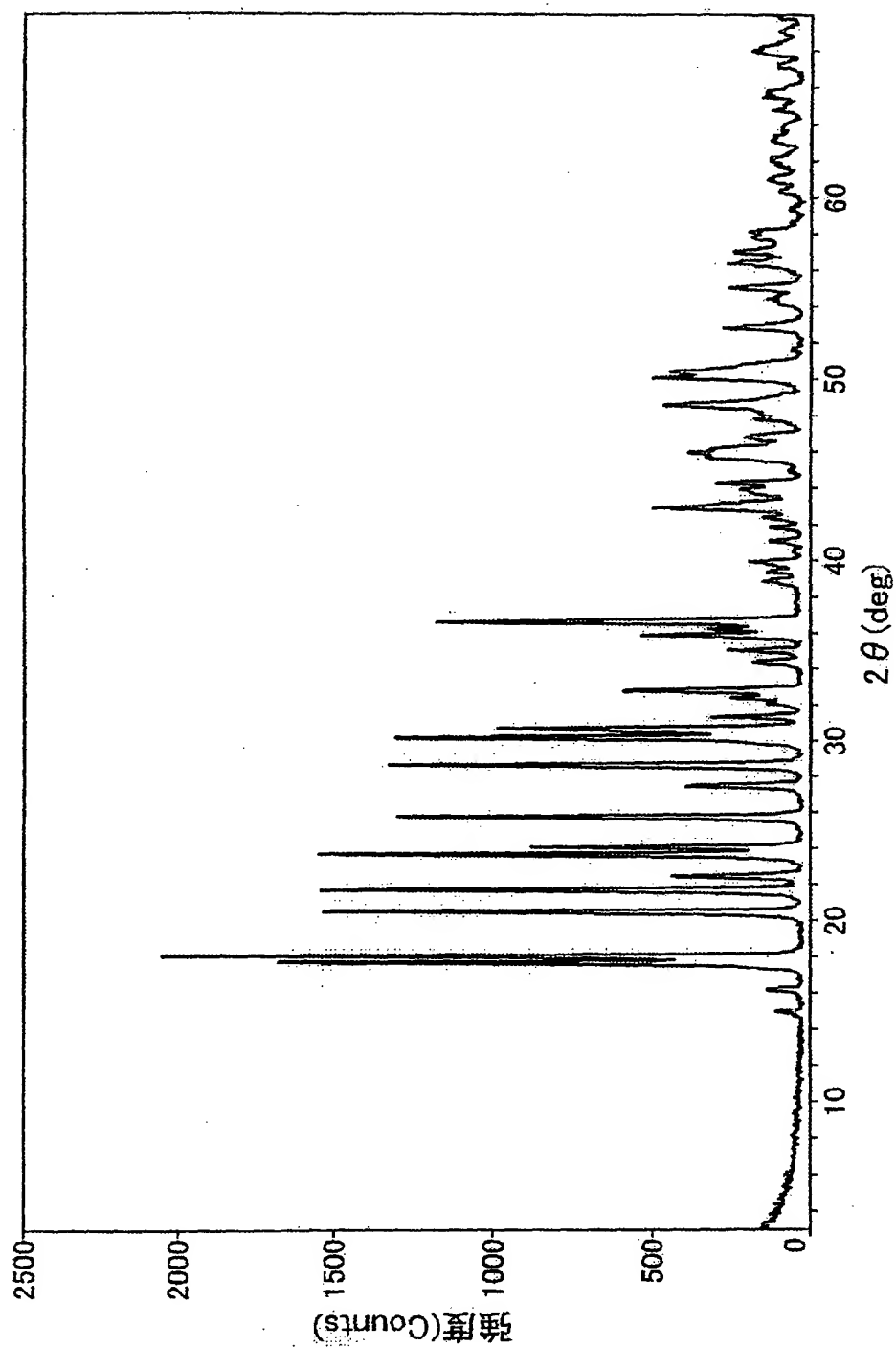
式中、 m は2.8乃至3.2の数であり、 x は4以下の数である、

で表される化学的組成を有し、X線回折($\text{Cu-K}\alpha$)における面指数(020)、(101)及び(200)の回折ピークから求めた結晶子サイズが何れも40.0nm以上であり、且つ原子吸光法で測定したナトリウム分の含有量が100ppm以下であることを特徴とする樹脂組成物。

11. 樹脂100重量部当たりホウ酸亜鉛が1乃至150重量部の量で含有されることを特徴とする請求項10

に 記 載 の 樹 脂 組 成 物 。

図 1



本発明実施例 1 のホウ酸亜鉛 (A-1) の X 線回折像

2 / 2 5

図 2

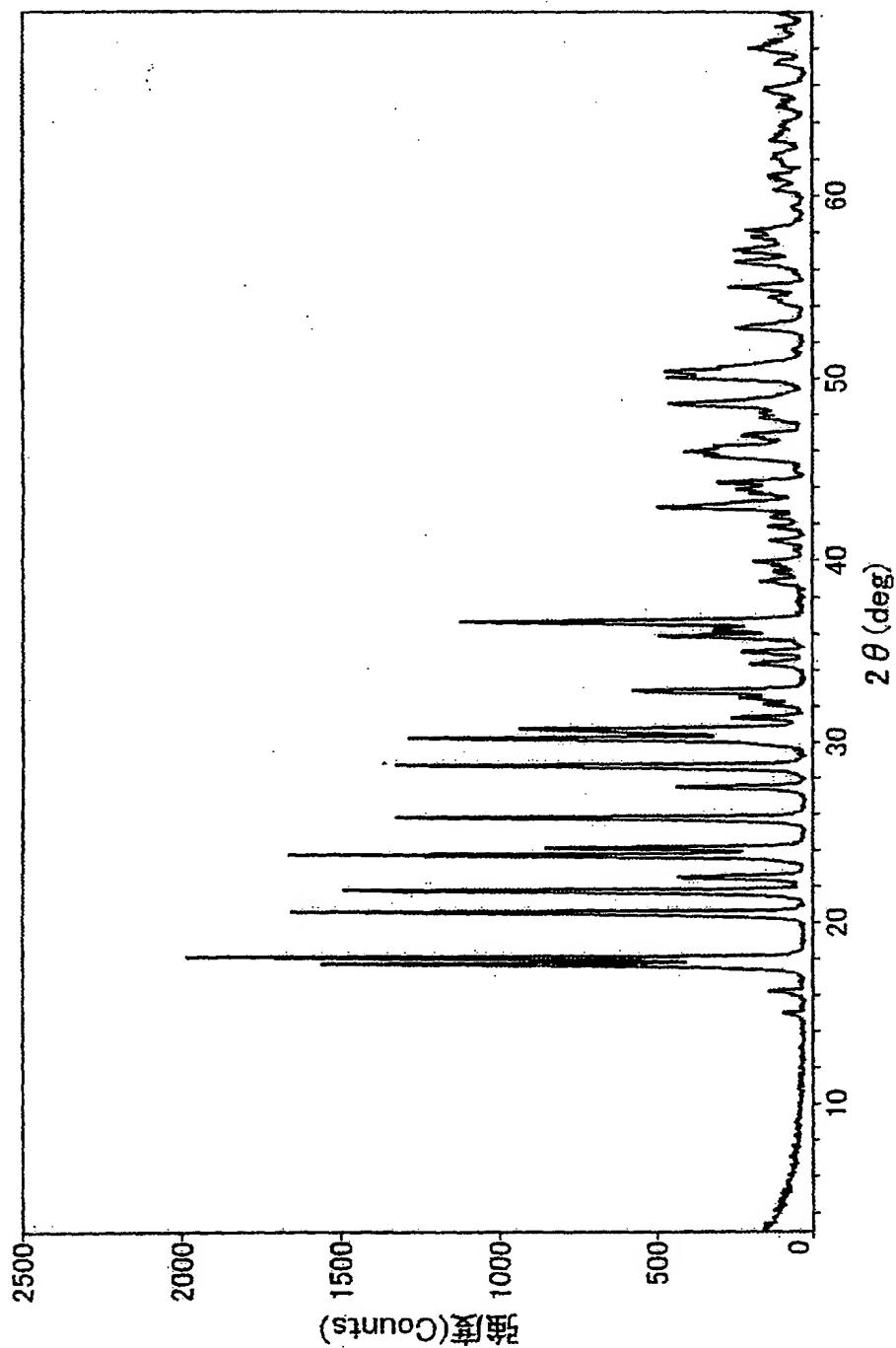


3 / 2 5

☒ 3



図 4



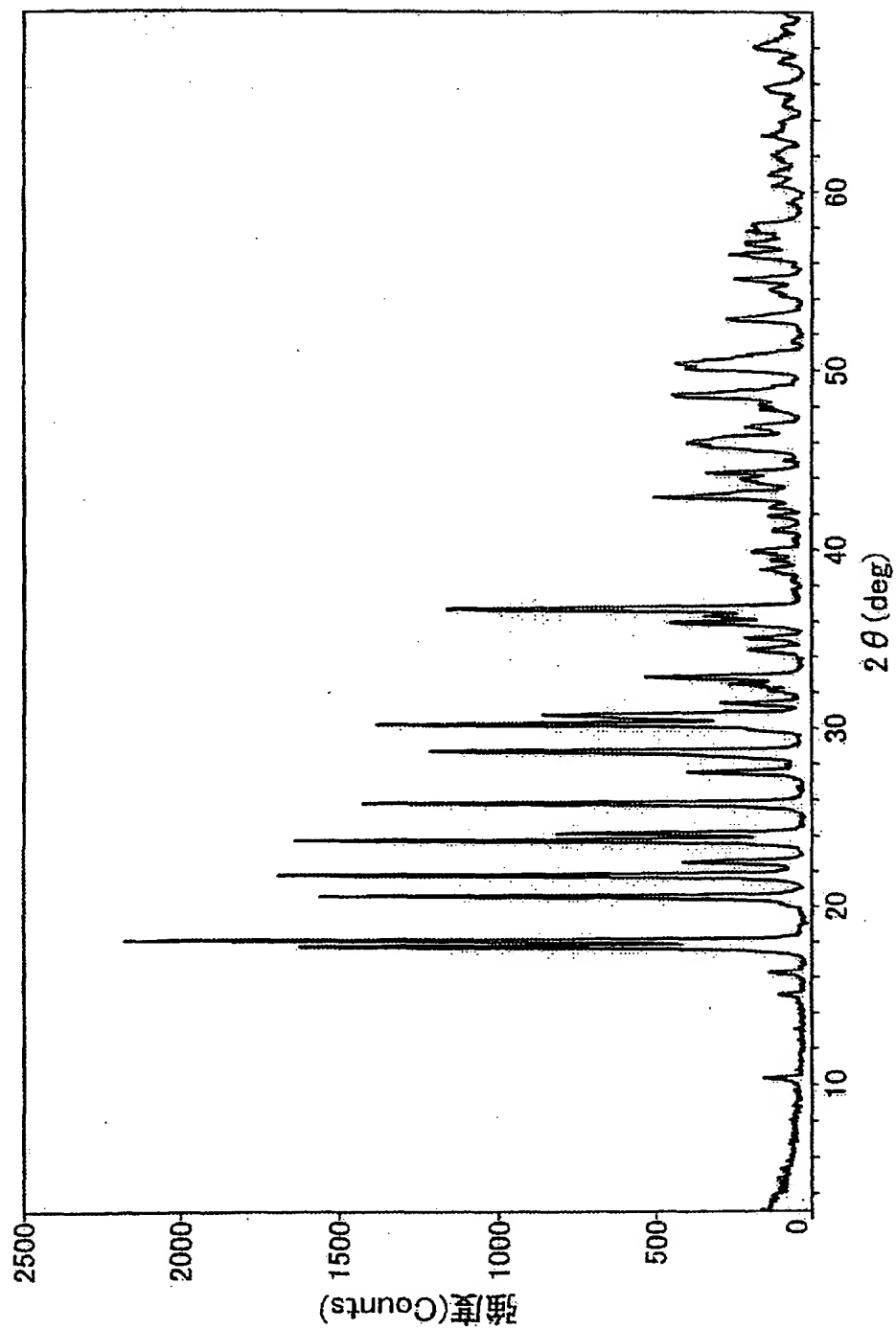
本発明実施例 2 のホウ酸亜鉛 (A-2) の X 線回折像

5 / 2 5

図 5



図 6



本発明実施例 3 のポリウ酸亜鉛 (A-3) の X 線回折像

7 / 2 5

☒ 7

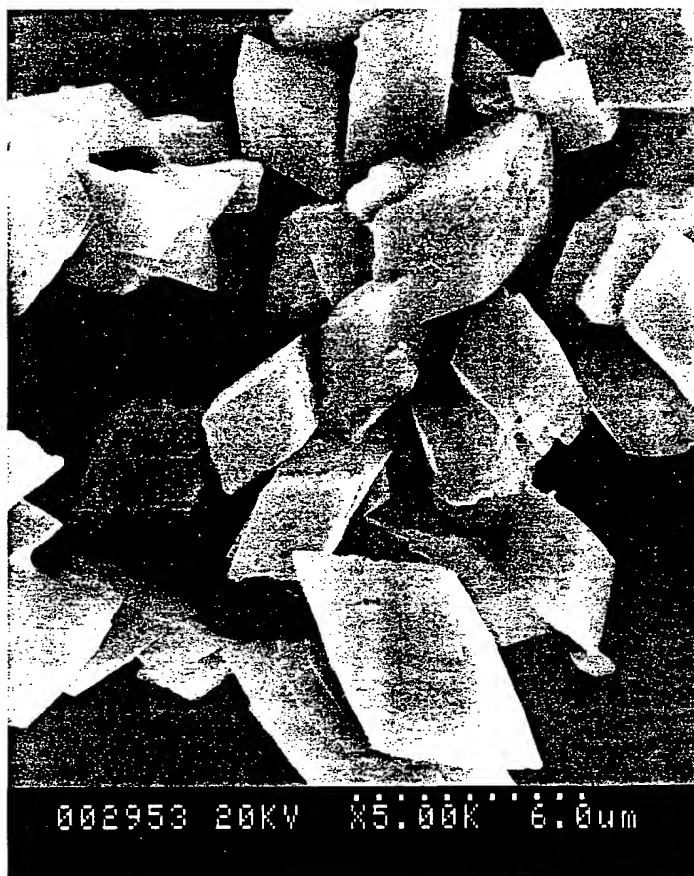
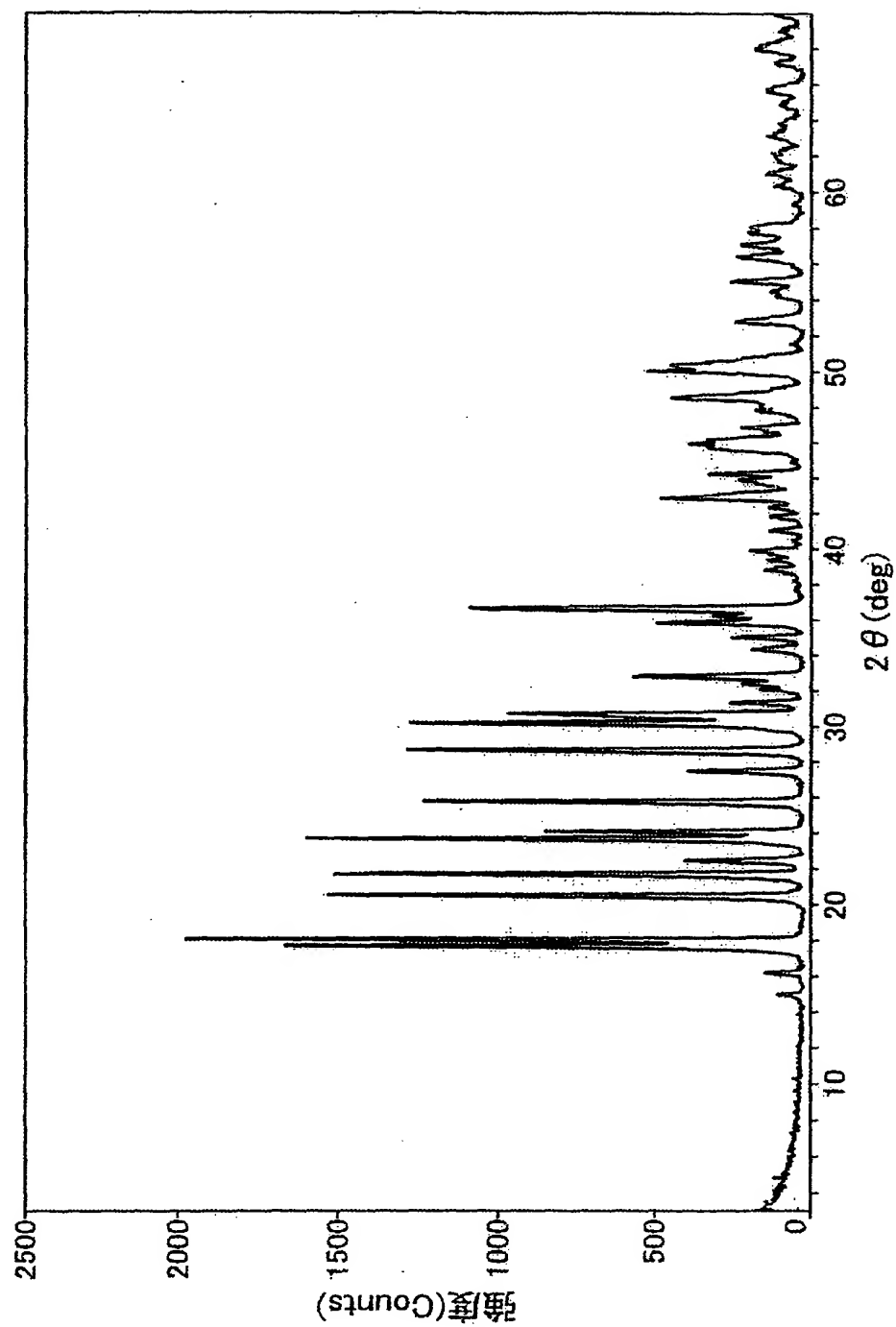


図 8



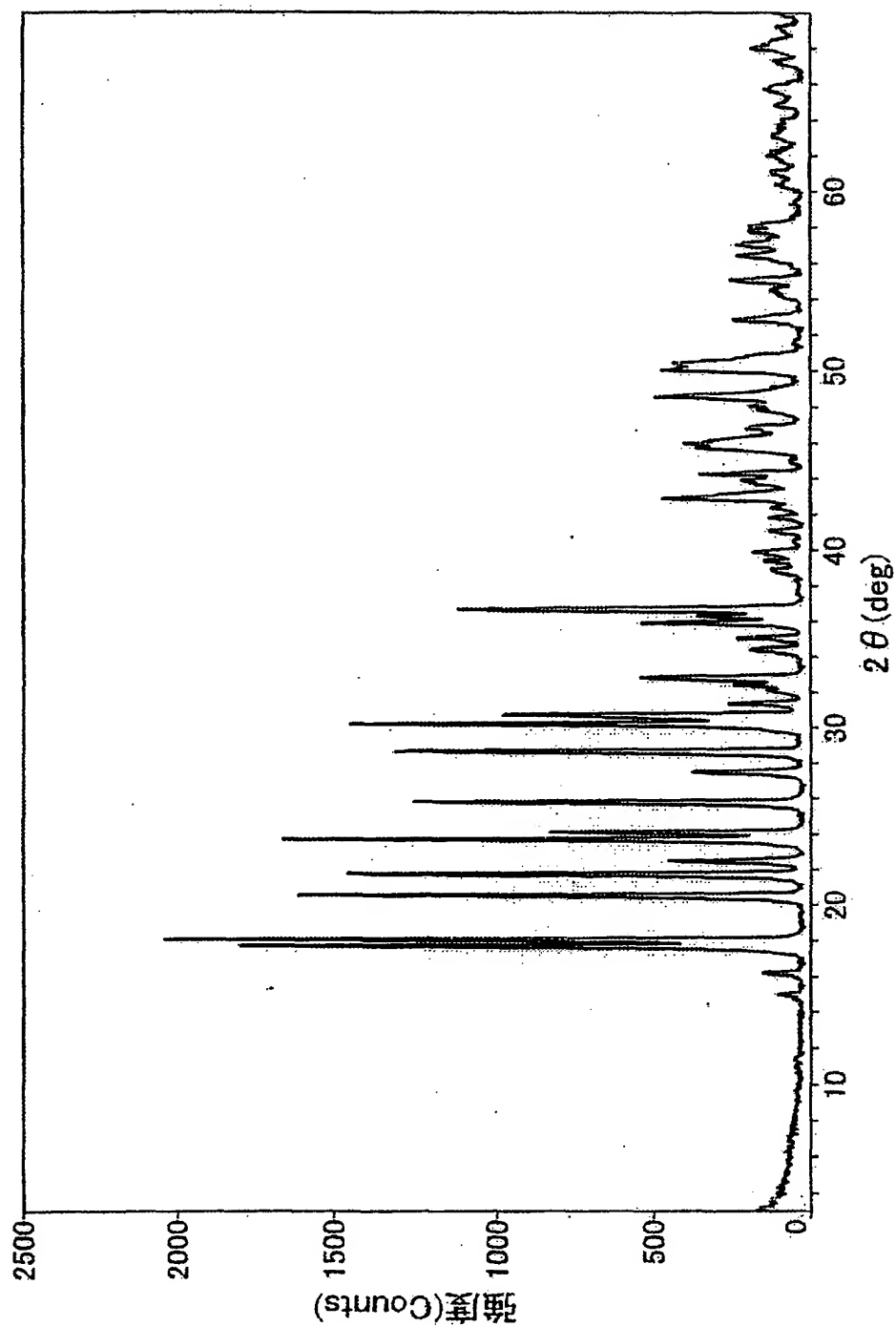
本発明実施例 4 のホウ酸亜鉛 (A-4) の X 線回折像

9 / 2 5

図 9



図 1 0



本発明実施例 5 のポリ乳酸 (A-5) の X 線回折像

1 1 / 2 5

☒ 1 1

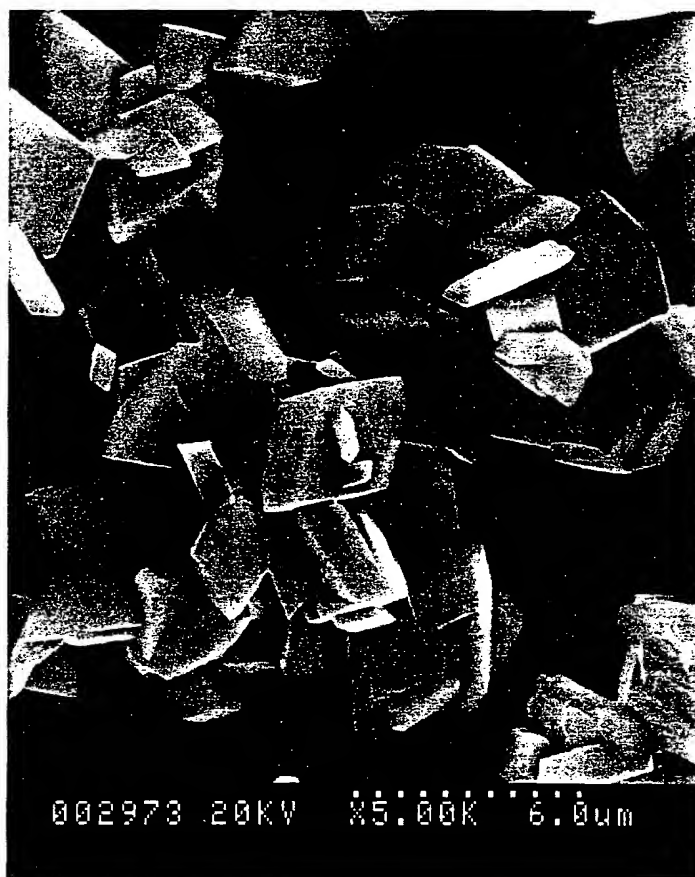
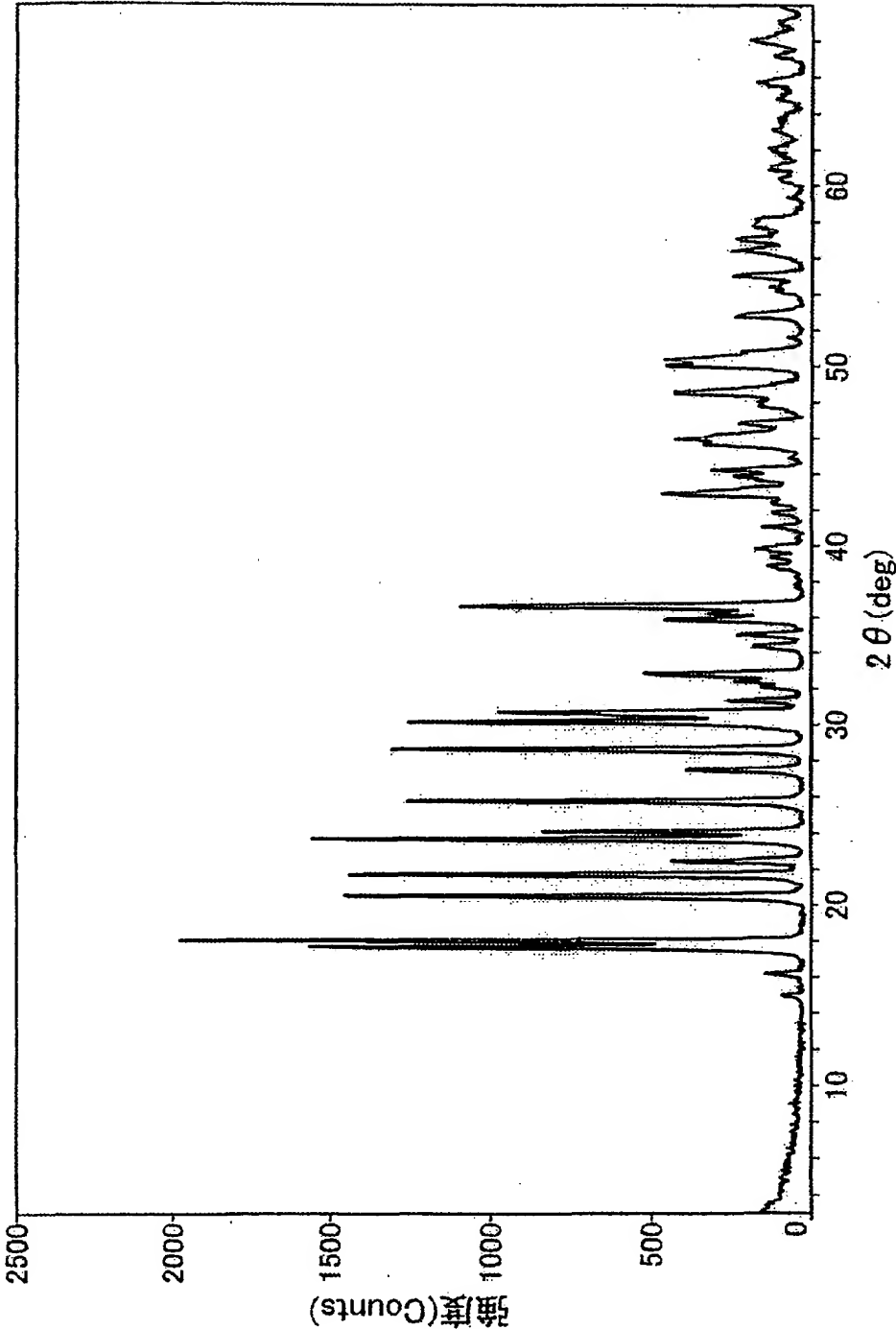


図 1 2



本発明実施例 6 のホウ酸亜鉛 (A-6) の X 線回折像

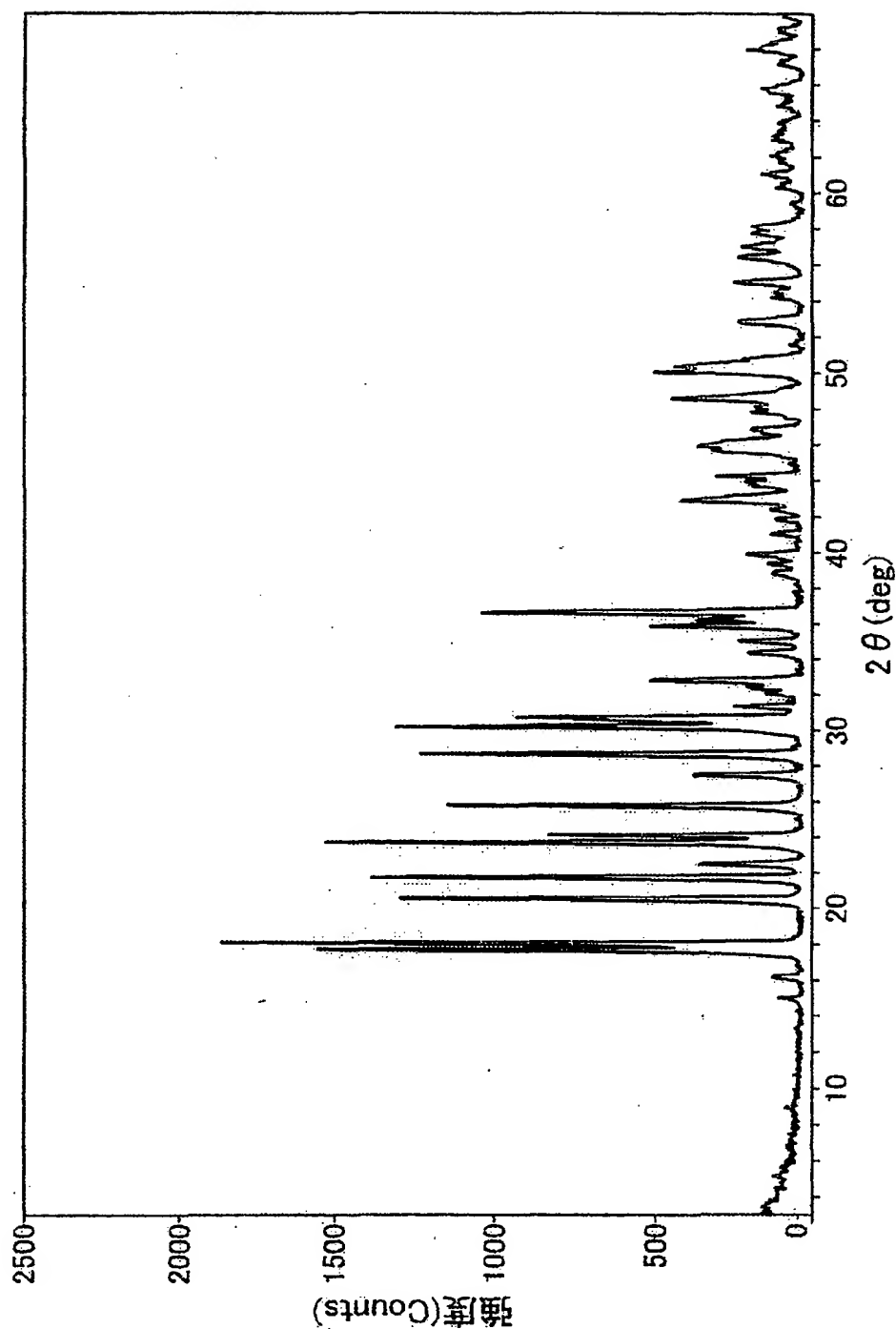
1 3 / 2 5

☒ 1 3



1 4 / 2 5

図 1 4



本発明実施例 7 のポリ乳酸亜鉛 (A-7) の X 線回折像

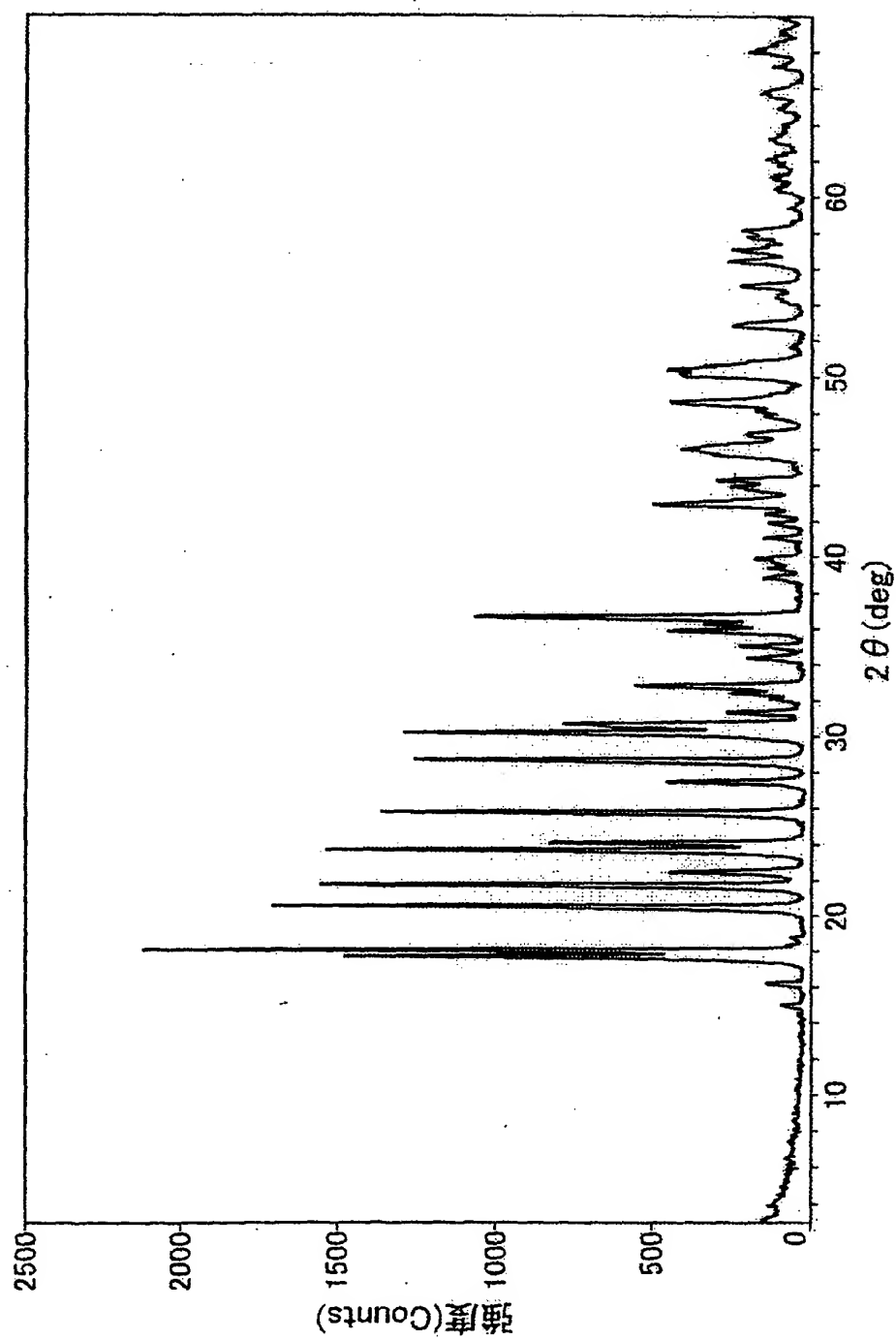
1 5 / 2 5

図 1 5



1 6 / 2 5

図 1 6



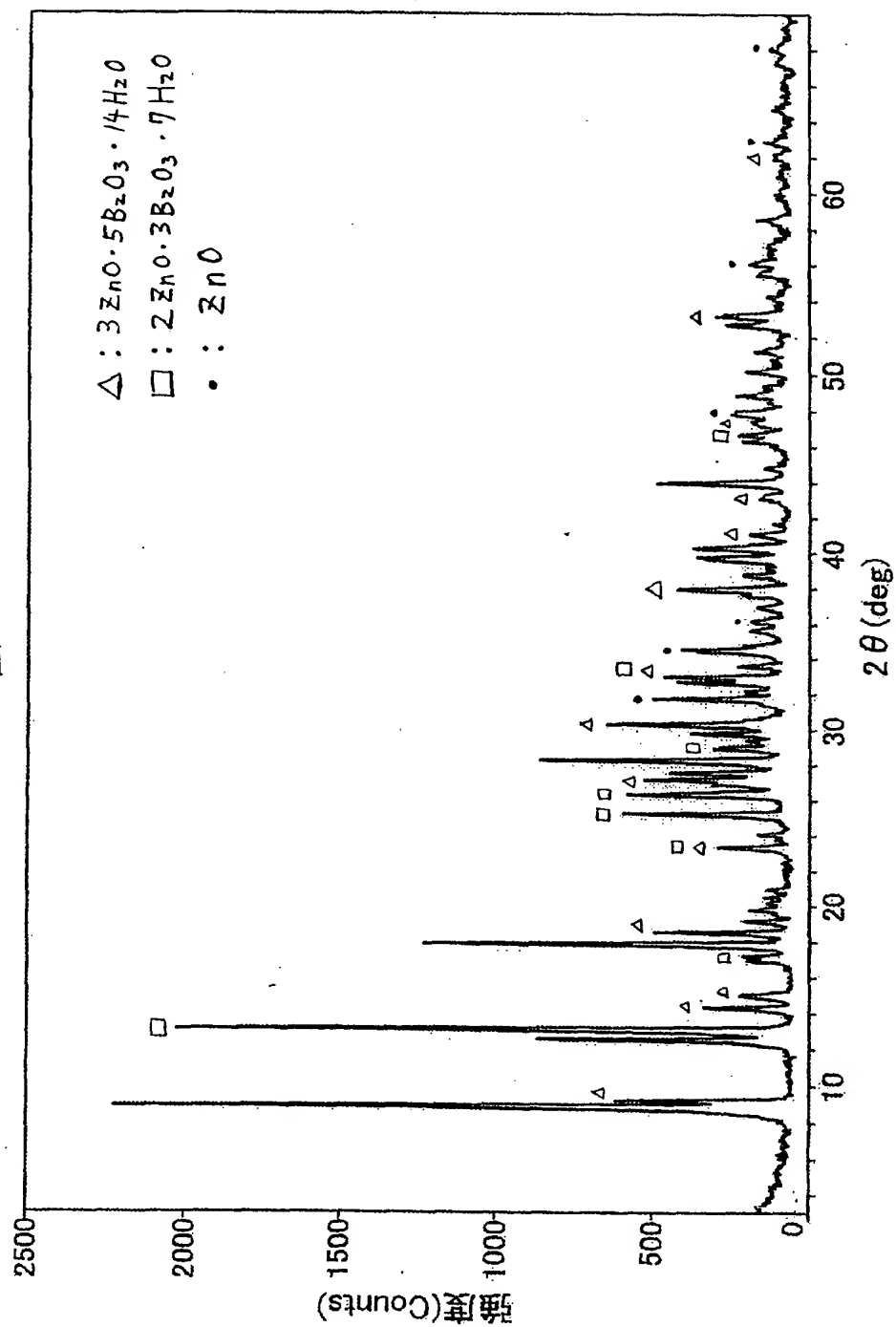
本発明実施例 8 のポリ酸亜鉛 (A-8) の X 線回折像

1 7 / 2 5

図 1 7



図 18



比較例 1 のホウ酸亜鉛 (H-1) の X 線回折像

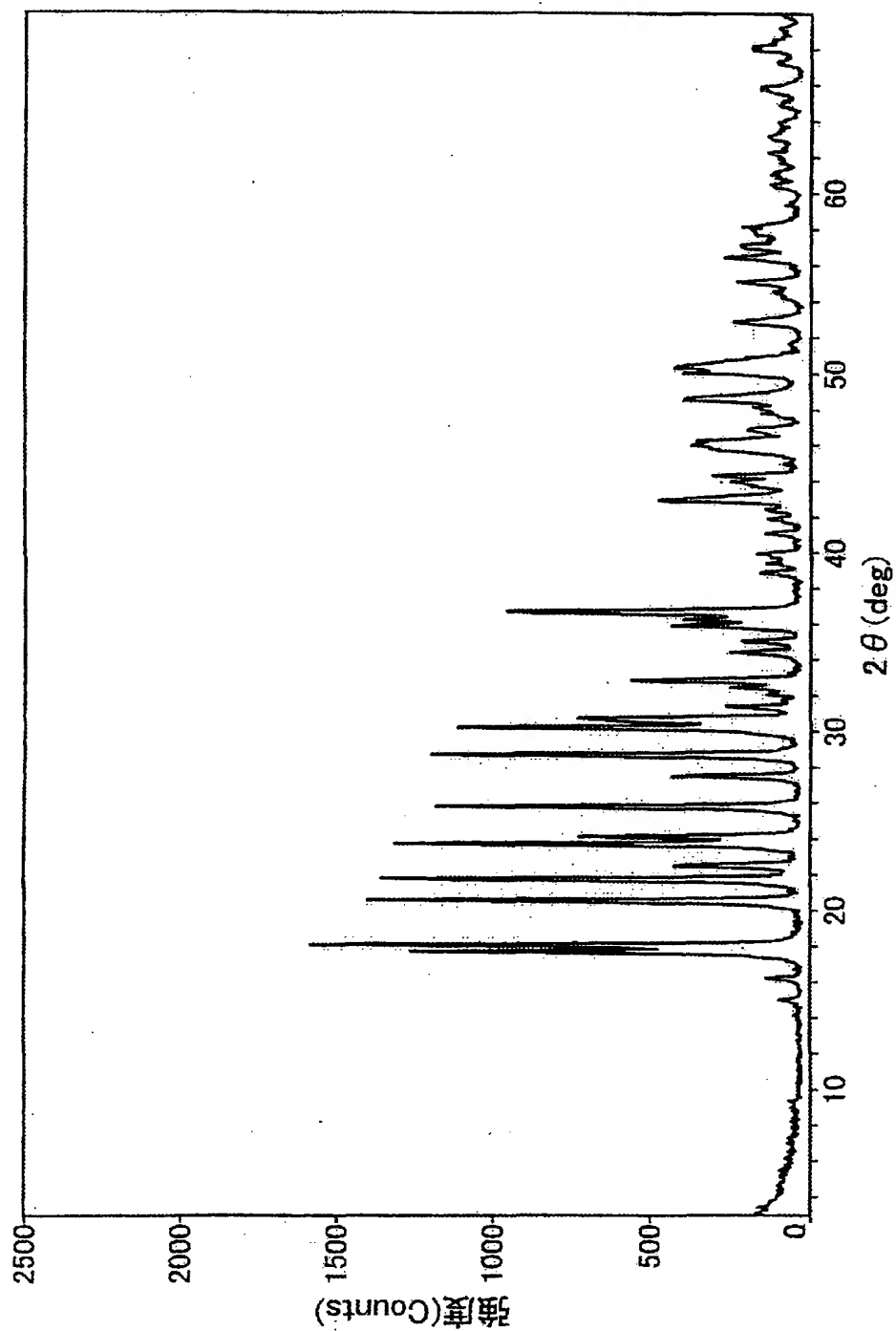
1 9 / 2 5

図 1 9



20 / 25

図 20



比較例 2 のポリウ酸亜鉛 (H-2) の X 線回折像

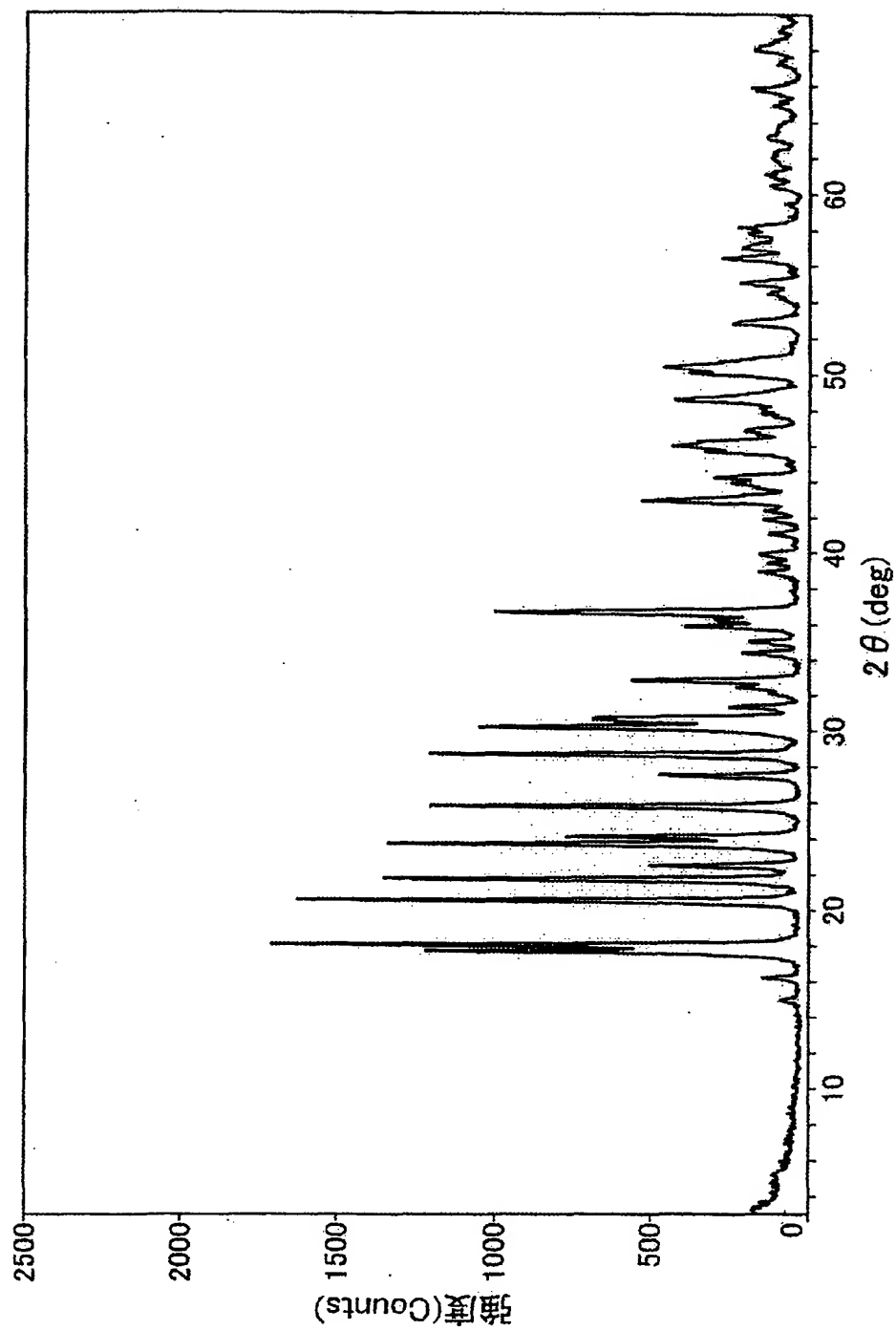
2 1 / 2 5

図 2 1



2 2 / 2 5

図 2 2



市販 A 社製 ポリリン酸 (H-3) の X 線回折像

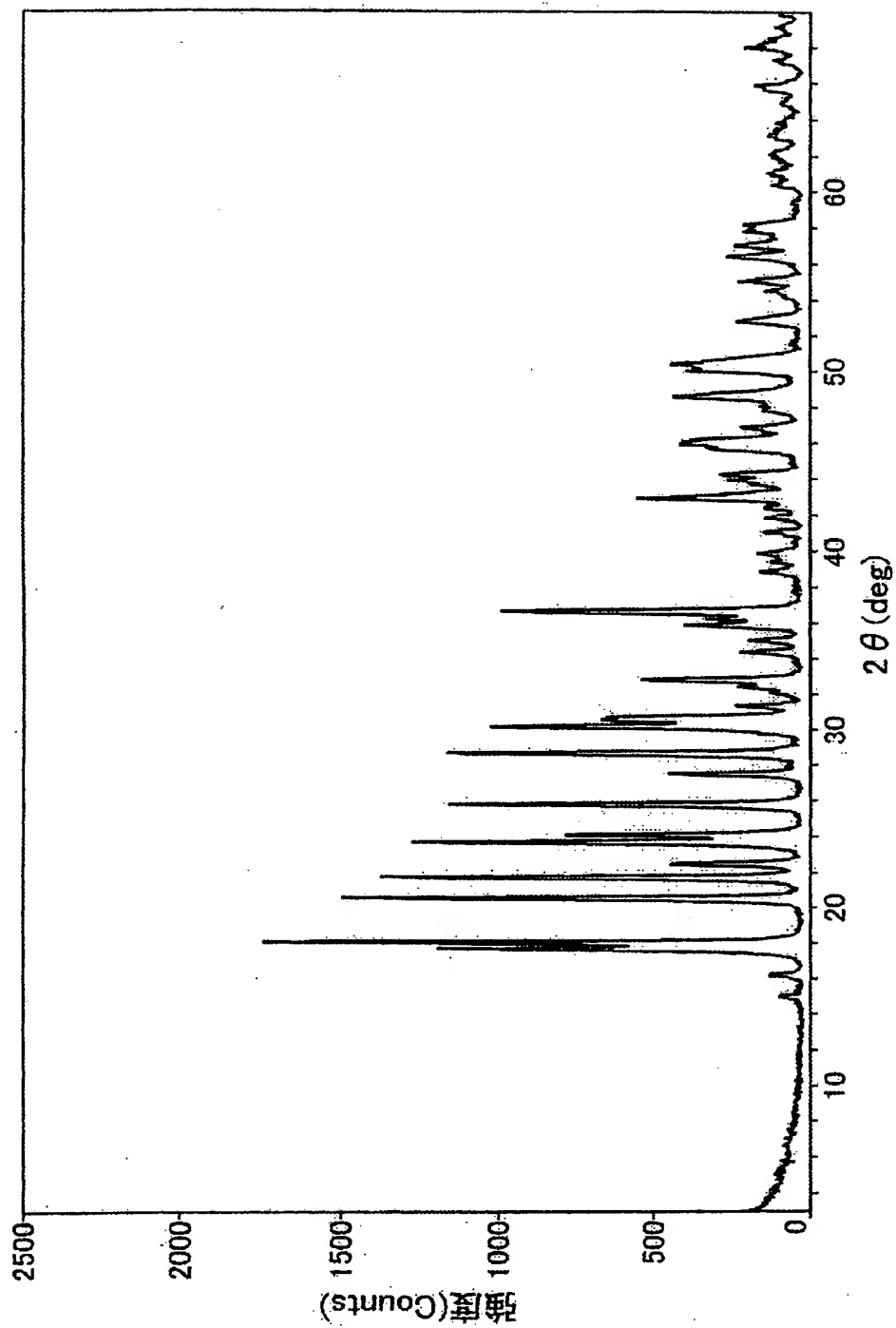
2 3 / 2 5

図 2 3



2 4 / 2 5

図 2 4



市販B社製ホウ酸亜鉛 (H-4) のX線回折像

2 5 / 2 5

図 2 5

